

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018865

International filing date: 10 December 2004 (10.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-051173  
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 04 February 2005 (04.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

14. 1. 2005

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   2 月 2 6 日  
Date of Application:

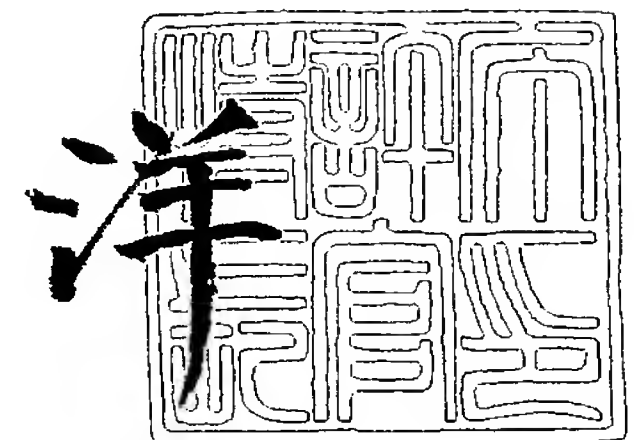
出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 0 5 1 1 7 3  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 0 5 1 1 7 3 ]

出   願   人            住 友 化 学 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   1 月   6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P156739  
【提出日】 平成16年 2月26日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H05B 33/10  
C09K 11/06  
C08G 61/00

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 阿縣 克実

【発明者】  
【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内  
【氏名】 安立 誠

【特許出願人】  
【識別番号】 000002093  
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100093285  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 久保山 隆  
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】  
【識別番号】 100113000  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 中山 亨  
【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】  
【識別番号】 100119471  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 榎本 雅之  
【電話番号】 06-6220-3405

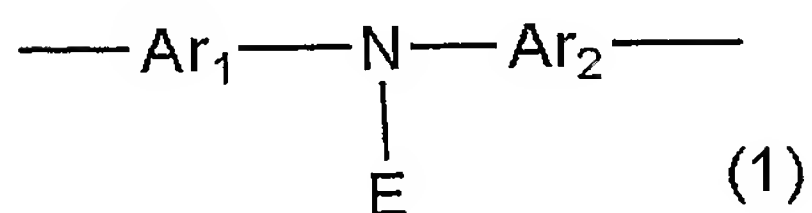
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010238  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0212949

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

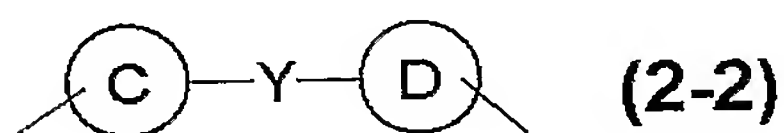
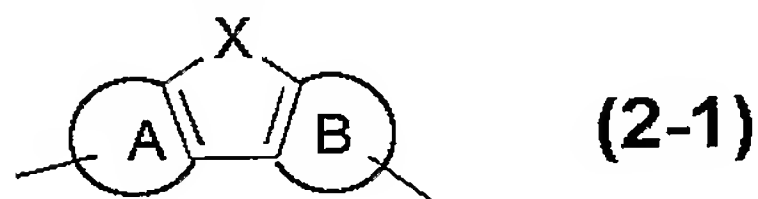
下記式 (1) で示される繰り返し単位少なくとも 1 種類と、下記式 (2-1) および式 (2-2) から選ばれる繰り返し単位少なくとも 1 種類とを含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が  $10^3 \sim 10^8$  であることを特徴とする高分子化合物。



〔式中、 $\text{Ar}_1$  および  $\text{Ar}_2$  は、それぞれ独立にアリーレン基または 2 価の複素環基を表す。E は、下記アリール基 (A) または複素環基 (B) を表す。〕

アリール基 (A) : アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基およびハロゲン原子から選ばれる置換基を 3 個以上有するアリール基。

複素環基 (B) : アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基およびハロゲン原子から選ばれる置換基を 1 個以上有し、かつ該置換基の数と複素環のヘテロ原子の数の和が 3 以上である 1 価の複素環基。〕



〔式中、A 環、B 環、C 環および D 環はそれぞれ独立に芳香環を表し、X は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(=\text{O})-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{B}(\text{R}_1)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_2)(\text{R}_3)-$ 、 $-\text{P}(\text{R}_4)-$ 、 $-\text{PR}_5(=\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{R}_6)(\text{R}_7)-$ 、または  $-\text{N}(\text{R}_8)-$  を表し、Y は、 $-\text{CR}_9=\text{CR}_{10}-$  または  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  を表し、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$  および  $\text{R}_8$  は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基またはハロゲン原子を表し、 $\text{R}_9$  および  $\text{R}_{10}$  は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1 価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。〕

## 【請求項 2】

E がアリール基 (A) であって、該アリール基は、その芳香環上に 3 個以上の置換基を有しており、かつ該アリール基の結合手にアミノ基が結合し、該芳香環を構成するその他の炭素原子には水素以外の原子または基が結合していない（無置換の）アリールアミン化合物としたときに、

該アリールアミン化合物の最高占有分子軌道を、半経験的分子軌道法である AM1 法により求め、

該最高占有分子軌道の任意の一つを選び、上記アリールアミン化合物に於ける水素原子が結合した炭素原子のそれぞれに対応する原子軌道係数の 2 乗の和の値を計算し、

前記アリールアミン化合物に於ける上記の原子軌道係数の 2 乗の和の値が大きい炭素原

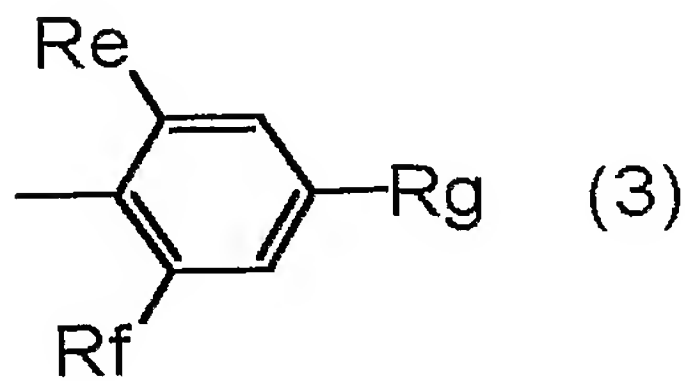
子の順序に従い、順次、上記芳香環を構成する当該炭素原子に、  
前記 3 個以上の置換基が結合している  
請求項 1 記載の高分子化合物。

【請求項 3】

アリール基 (A) が、置換基を 3 個以上有するフェニル基、置換基を 3 個以上有するナフチル基、または置換基を 3 個以上有するアントラセニル基であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高分子化合物。

【請求項 4】

アリール基 (A) が下記式 (3) で示される基であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の高分子化合物。



〔式中、Re、Rf および Rg は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基またはハロゲン原子を表す。〕

【請求項 5】

式 (3) において、Re および Rf がそれぞれ独立に、炭素数 3 以下のアルキル基、炭素数 3 以下のアルコキシ基、炭素数 3 以下のアルキルチオ基であり、かつ Rg が炭素数 3 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 のアルキルチオ基であることを特徴とする請求項 4 記載の高分子化合物。

【請求項 6】

高分子化合物が有する全繰返し単位の数に対する上記式 (1) で示される繰返し単位の数 x、全繰返し単位の数に対する上記式 (2-1) および式 (2-2) で示される繰返し単位の数 y とした場合に、 $0.01 \leq x + y \leq 1$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の高分子化合物。

【請求項 7】

$0.01 \leq x / (x + y) \leq 0.99$  であることを特徴とする請求項 6 記載の高分子化合物。

【請求項 8】

正孔輸送材料、電子輸送材料および発光材料から選ばれる少なくとも 1 種類の材料と請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の高分子化合物の少なくとも 1 種類を含有することを特徴とする組成物

【請求項 9】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の高分子化合物を含有することを特徴とするインク組成物

【請求項 10】

粘度が 25℃において 1 ~ 20 mPa · s であることを特徴とする請求項 9 記載のインク組成物

【請求項 11】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の高分子化合物を含有する発光性薄膜。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の高分子化合物を含有する導電性薄膜。

【請求項 13】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の高分子化合物を含有する有機半導体薄膜。

【請求項 1 4】

陽極および陰極からなる電極間に、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の高分子化合物を含む層を有することを特徴とする高分子発光素子。

【請求項 1 5】

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の高分子化合物を含む層が発光層であることを特徴とする請求項 1 4 記載の高分子発光素子。

【請求項 1 6】

発光層がさらに正孔輸送材料、電子輸送材料または発光材料を含むことを特徴とする請求項 1 5 記載の高分子発光素子。

【請求項 1 7】

請求項 1 4 ～ 1 6 のいずれかに記載の高分子発光素子を含むことを特徴とする面状光源

。

【請求項 1 8】

請求項 1 4 ～ 1 6 のいずれかに記載の高分子発光素子を含むことを特徴とするセグメント表示装置。

【請求項 1 9】

請求項 1 4 ～ 1 6 のいずれかに記載の高分子発光素子を含むことを特徴とするドットマトリックス表示装置。

【請求項 2 0】

請求項 1 4 ～ 1 6 のいずれかに記載の高分子発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。



【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子化合物およびそれを用いた高分子発光素子

【技術分野】

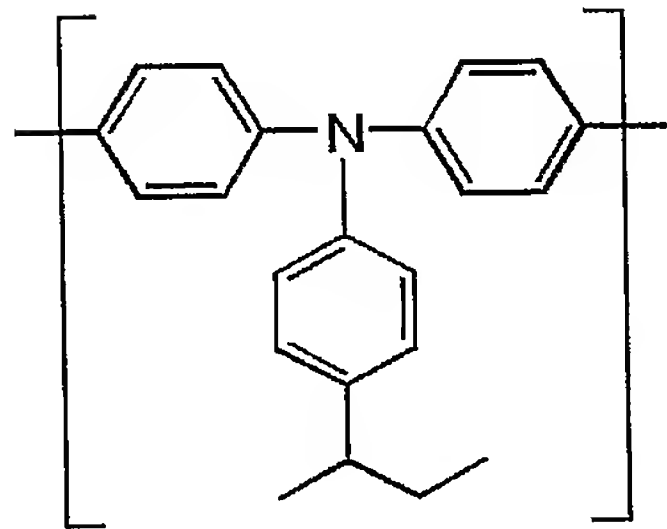
【0001】

本発明は、高分子化合物および該高分子化合物を用いた高分子発光素子（以下、高分子LEDということがある。）に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子量の発光材料は低分子量のそれとは異なり溶媒に可溶で塗布法により発光素子における発光層を形成できることから種々検討されており、その例として、繰り返し単位として、下式で示される



繰り返し単位とフルオレンー吉林基からなる繰り返し単位とを含む共重合体である高分子化合物が開示されている（特許文献1参照）。

【特許文献1】 特表2002-539292号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら上記公知の高分子化合物を発光素子の発光材料として用いたときその発光素子の寿命が未だ十分でないという問題があった。

本発明の目的は、発光素子の発光材料として用いたとき寿命の一層長い発光素子を与える高分子化合物を提供することにある。

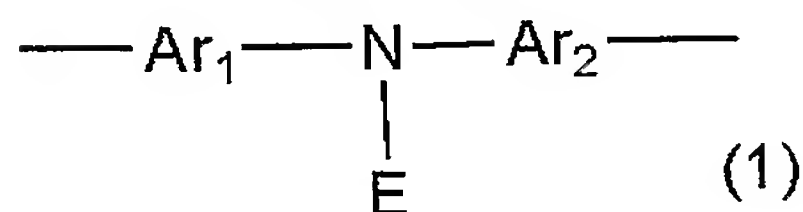
【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、下式（1）で示されるような特定の構造を有する繰り返し単位と下式（2-1）および（2-2）から選ばれる繰り返し単位とを有する共重合体である高分子化合物を発光素子の発光材料として用いることにより該発光素子の寿命が向上することを見出し、本発明を完成した。

【0005】

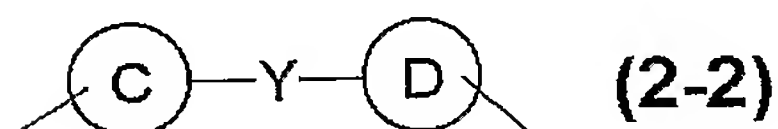
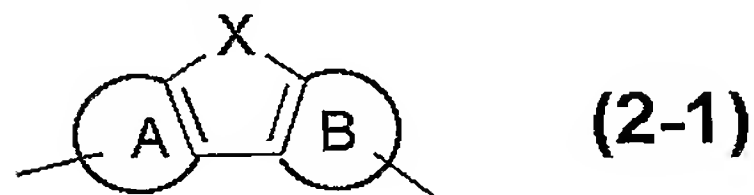
すなわち本発明は、下記式（1）で示される繰り返し単位少なくとも1種類と、下記式（2-1）および式（2-2）から選ばれる少なくとも1種類の繰り返し単位を含み、ポリスチレン換算の数平均分子量が $10^3 \sim 10^8$ である高分子化合物を提供するものである。



〔式中、 $\text{Ar}_1$  および  $\text{Ar}_2$  は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。Eは、下記アリール基（A）または複素環基（B）を表す。〕

アリール基（A）：アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子から選ばれる置換基を3個以上有するアリール基。

複素環基 (B) : アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子から選ばれる置換基を1以上有し、かつ該置換基の数と複素環のヘテロ原子の数の和が3以上である1価の複素環基。]



[式中、A環、B環、C環およびD環はそれぞれ独立に芳香環を表し、Xは、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-B(R_1)-$ 、 $-Si(R_2)(R_3)-$ 、 $-P(R_4)-$ 、 $-PR_5(=O)-$ 、 $-C(R_6)(R_7)-$ 、 $-N(R_8)-$ を表し、Yは、 $-CR_9=CR_{10}-$ または $-C\equiv C-$ を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ および $R_8$ は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表し、 $R_9$ および $R_{10}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を表す。]

#### 【発明の効果】

##### 【0006】

本発明の高分子化合物を高分子LEDに用いたときに、その高分子LEDは長寿命である。したがって、該高分子LEDは、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

##### 【0007】

上記式(1)において、 $Ar_1$ および $Ar_2$ は、それぞれ独立にアリーレン基または2価の複素環基を表す。

##### 【0008】

ここに、アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、ベンゼン環または縮合環をもつもの、および独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものも含まれる。アリーレン基は置換基を有していてもよい。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミン残基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましい。

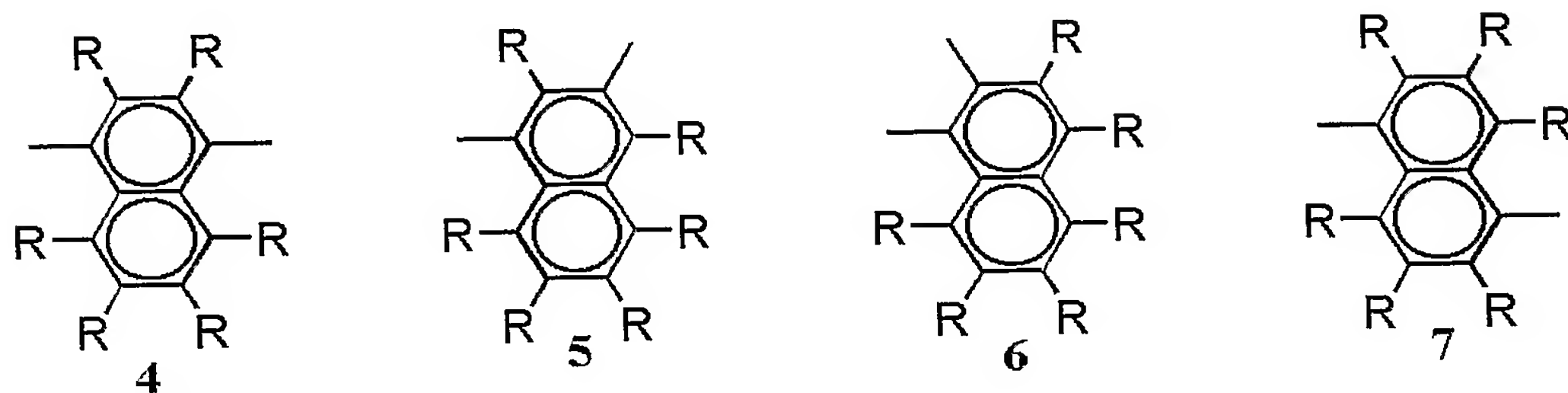
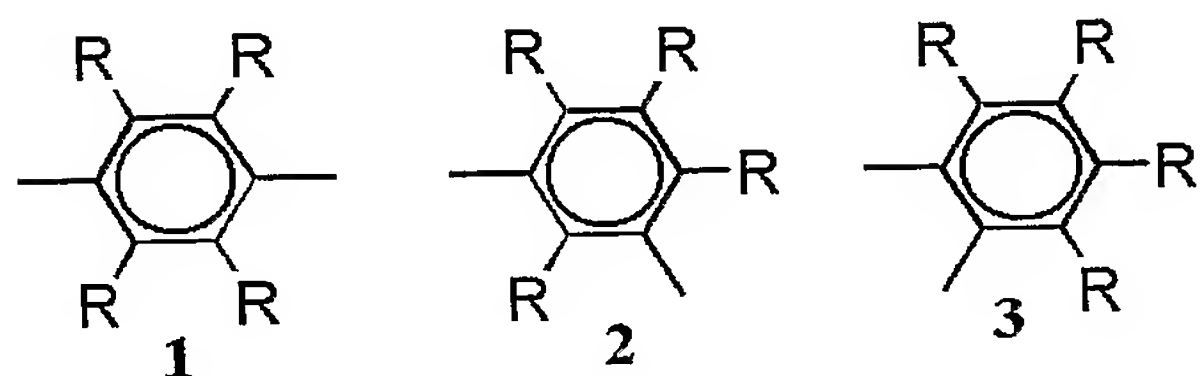
アリーレン基における置換基を除いた部分の炭素数は通常6~60程度であり、好ましくは6~20である。また、アリーレン基の置換基を含めた全炭素数は、通常6~100程度である。

##### 【0009】

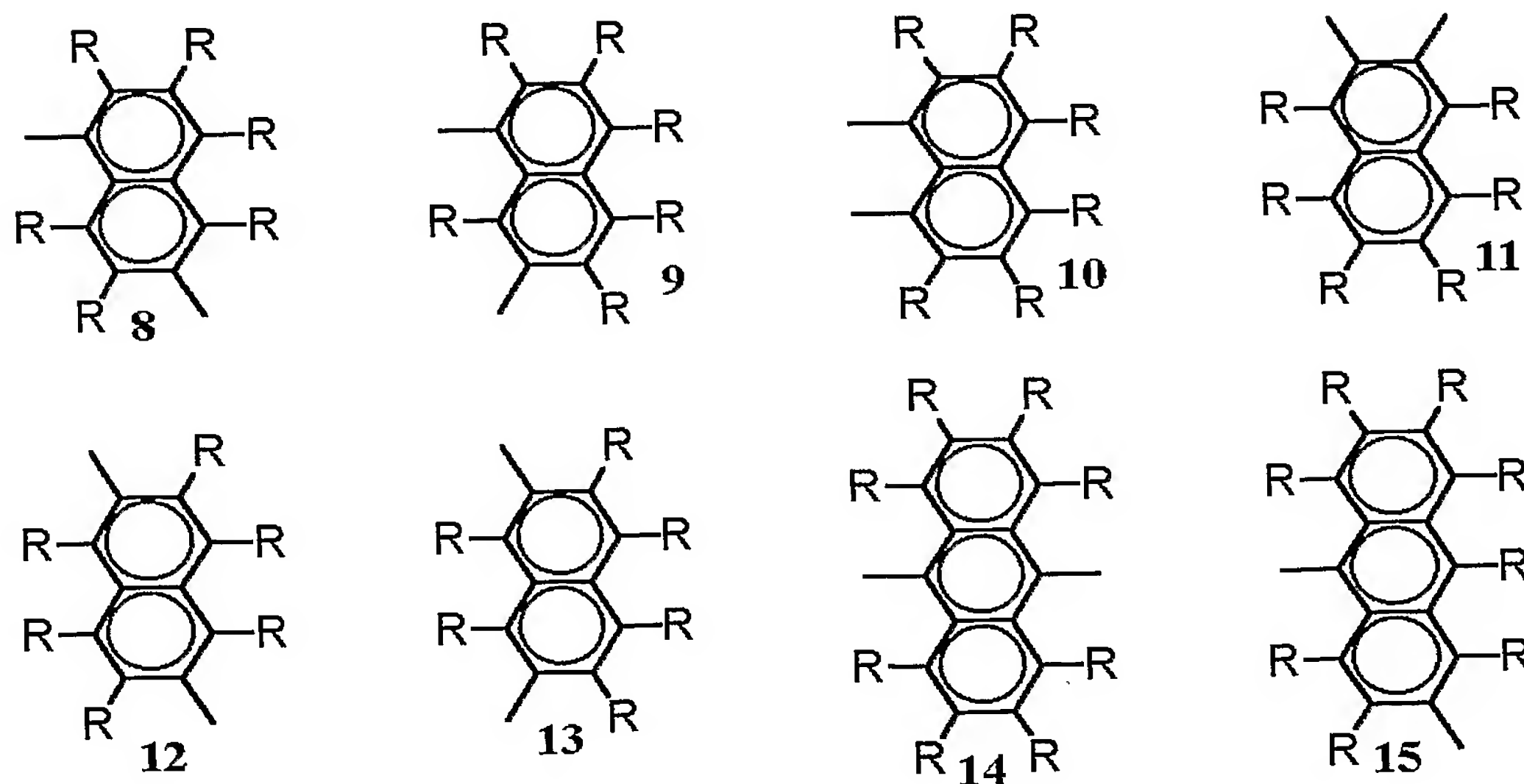


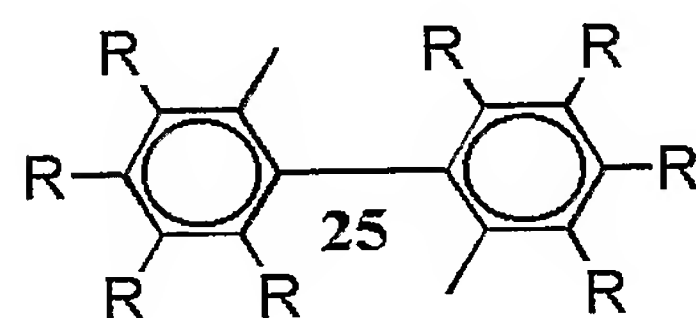
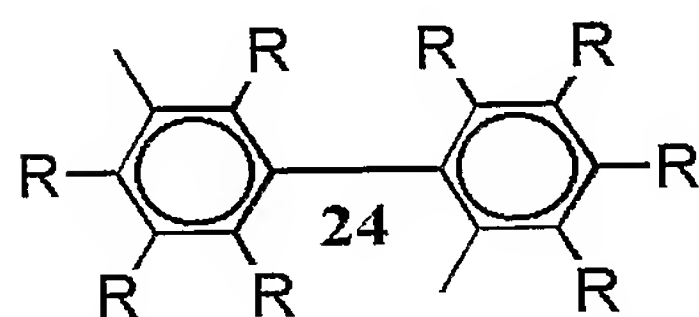
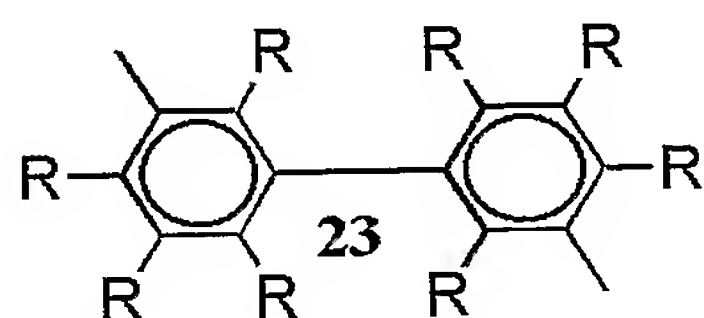
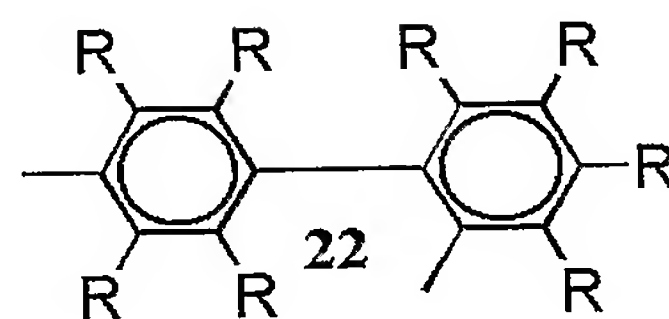
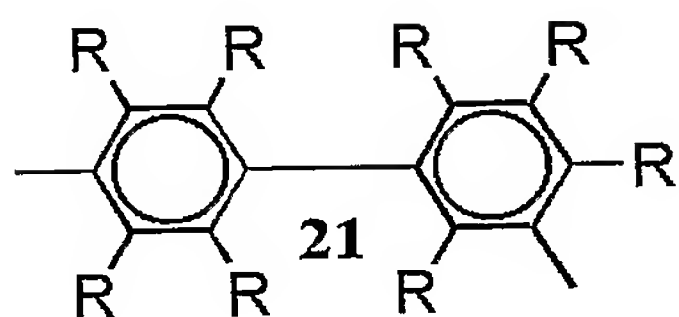
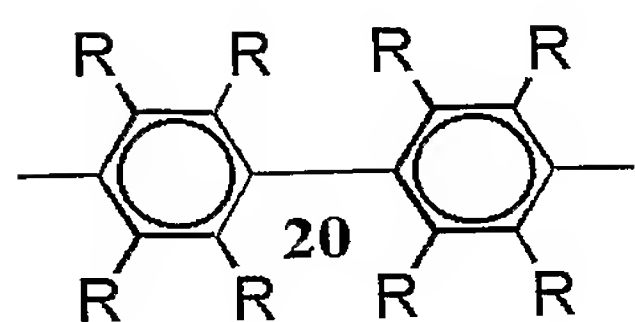
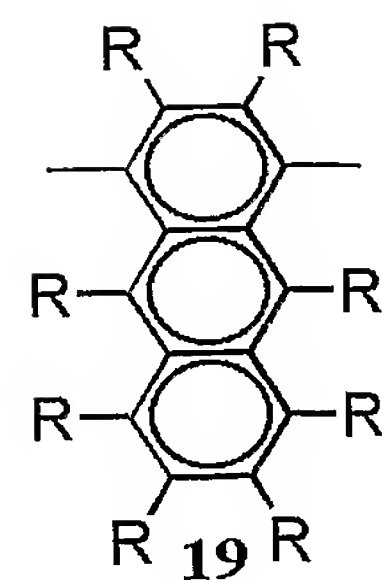
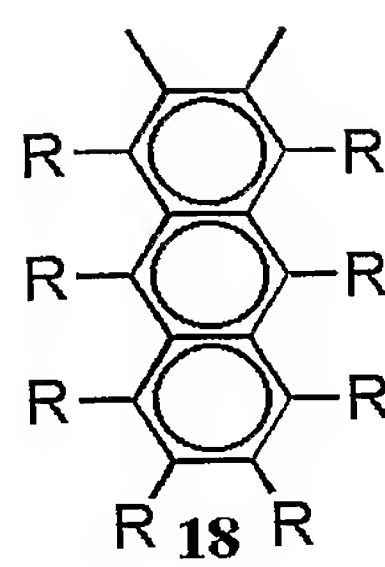
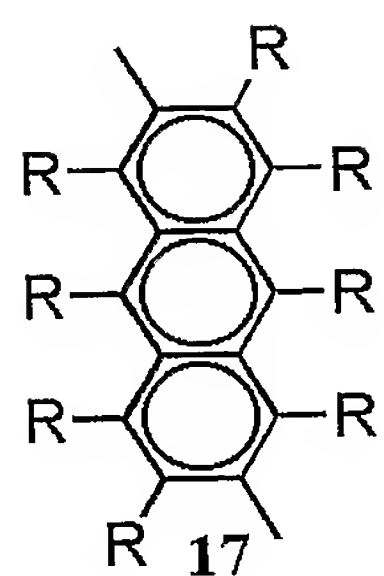
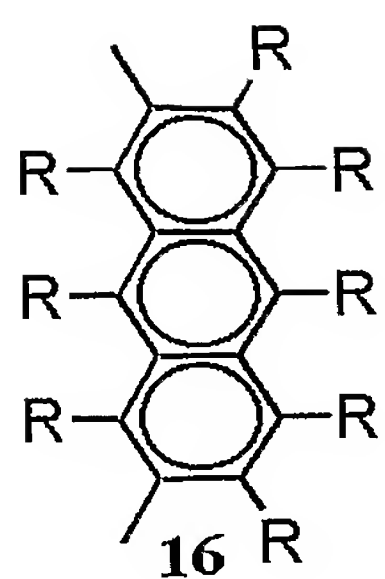
アリーレン基としては、フェニレン基（例えば、下図の式1～3）、ナフタレンージイル基（下図の式4～13）、アントラセンージイル基（下図の式14～19）、ビフェニルージイル基（下図の式20～25）、ターフェニルージイル基（下図の式26～28）、縮合環化合物基（下図の式29～35）、フルオレンージイル基（下図の式36～38）、インデノフルオレンージイル基（下図38A～38B）、スチルベンージイル基（下図の式A～D）、ジスチルベンージイル基（下図の式E、F）などが例示される。中でもフェニレン基、ビフェニルージイル基、フルオレンージイル基、スチルベンージイル基が好ましい。

【0010】

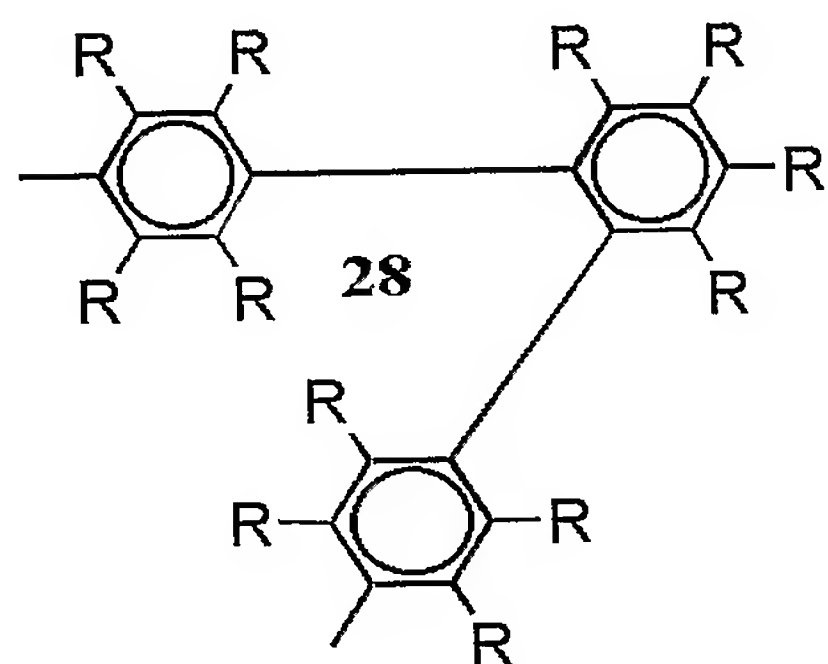
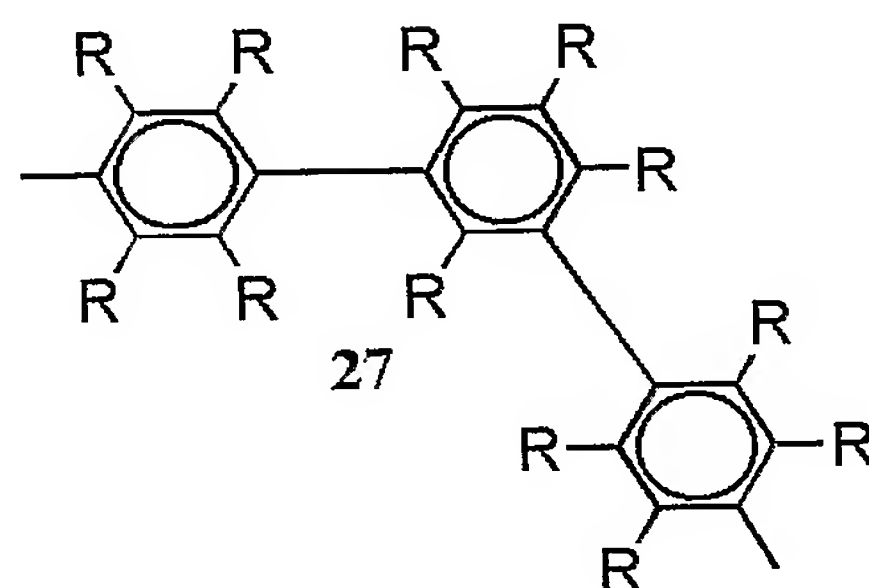
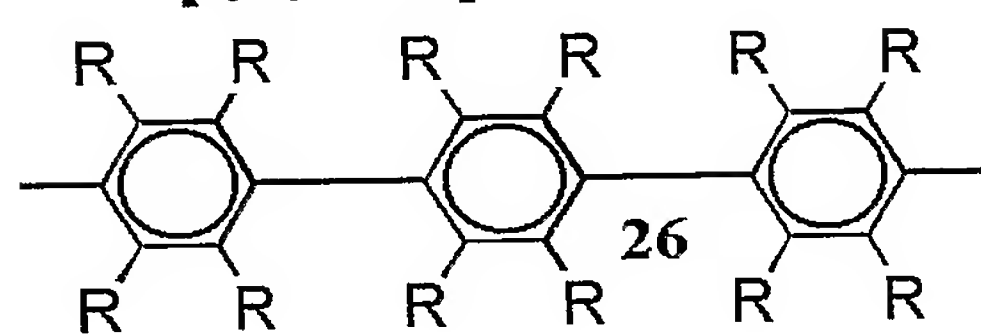


【0011】

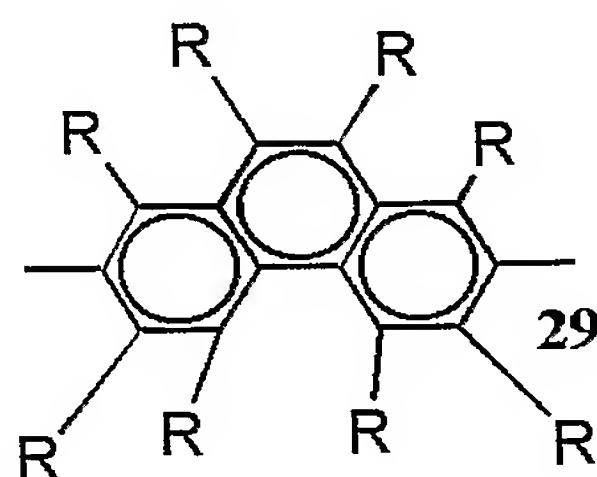


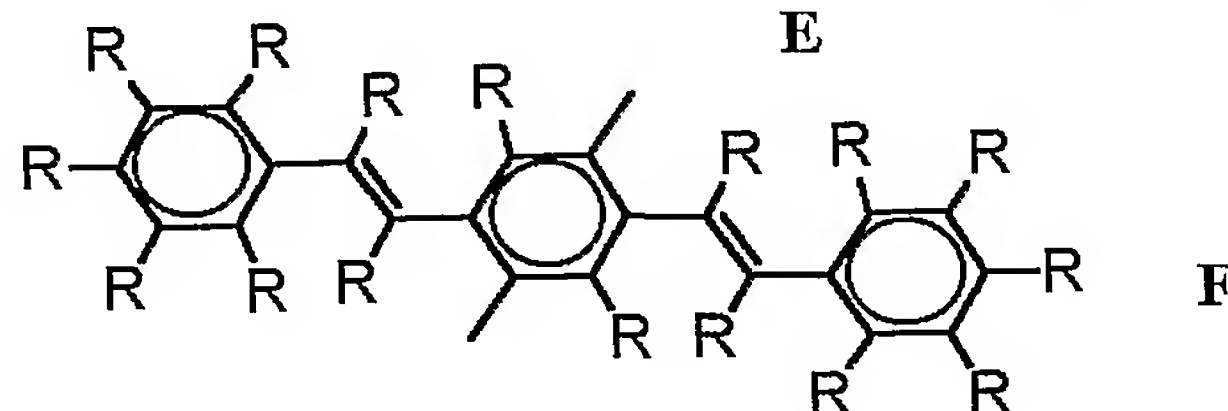
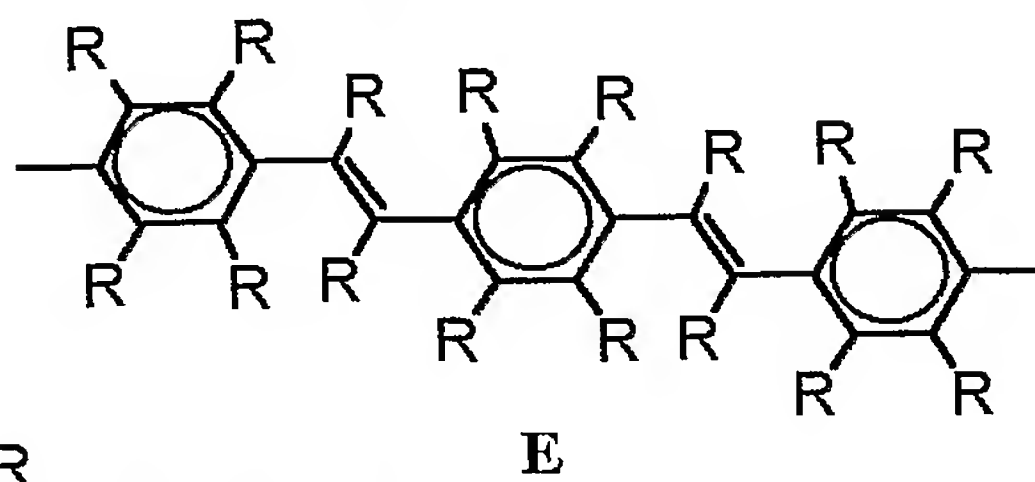
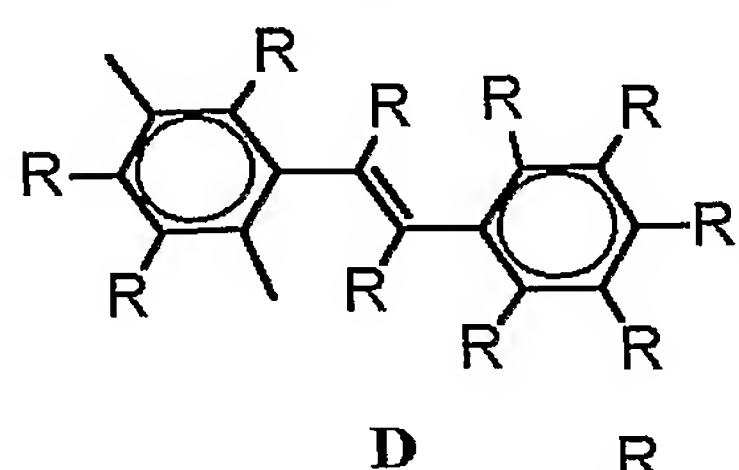
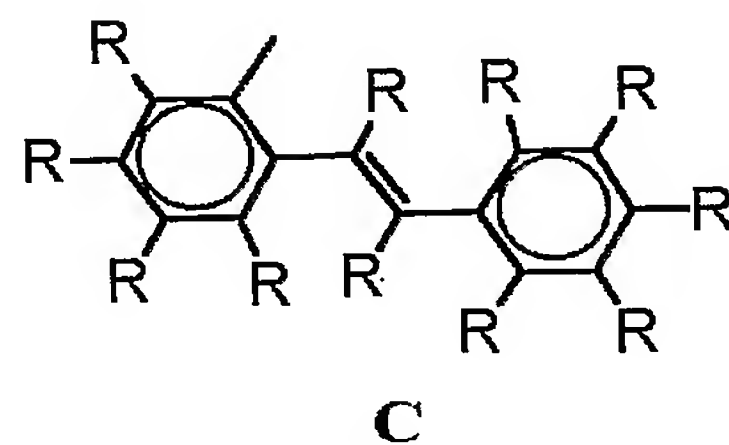
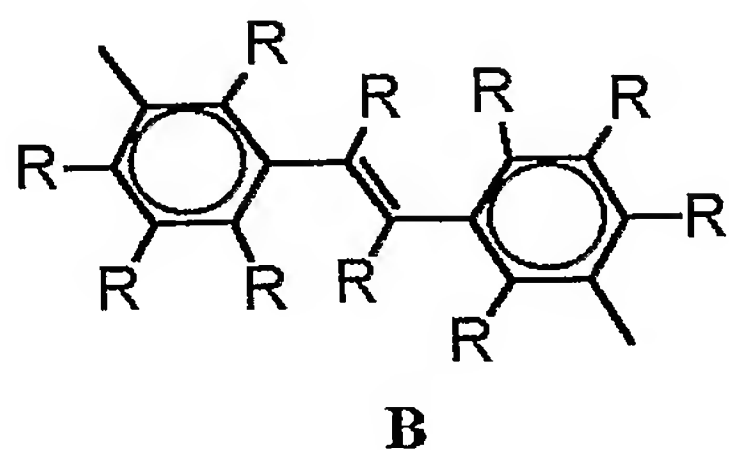
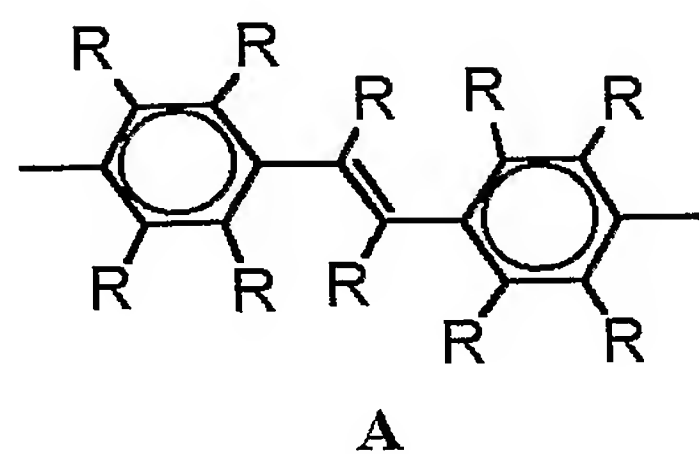
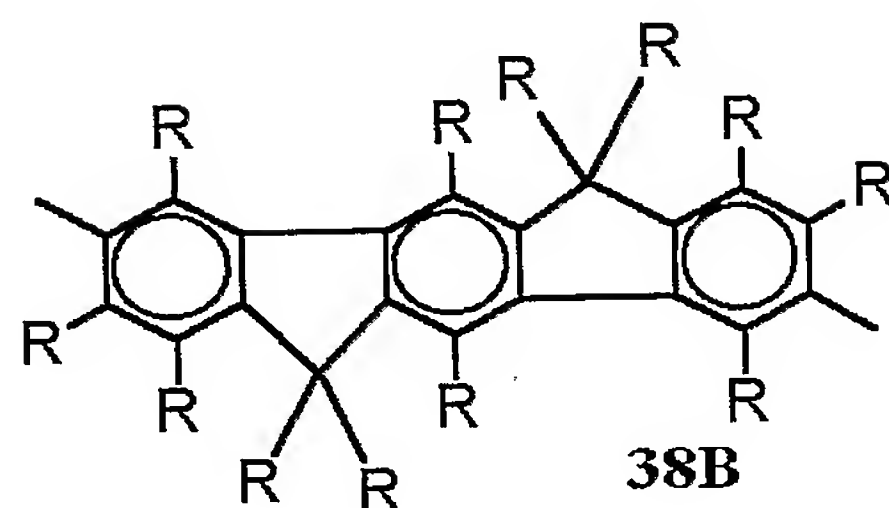
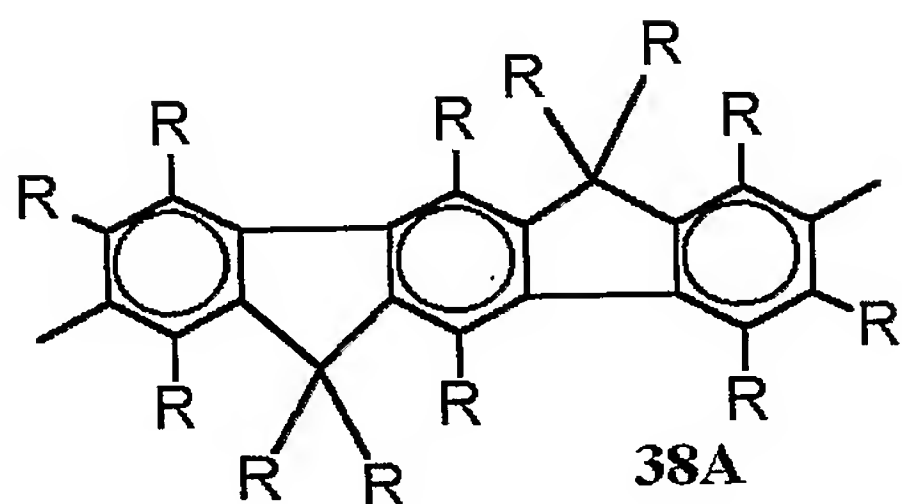
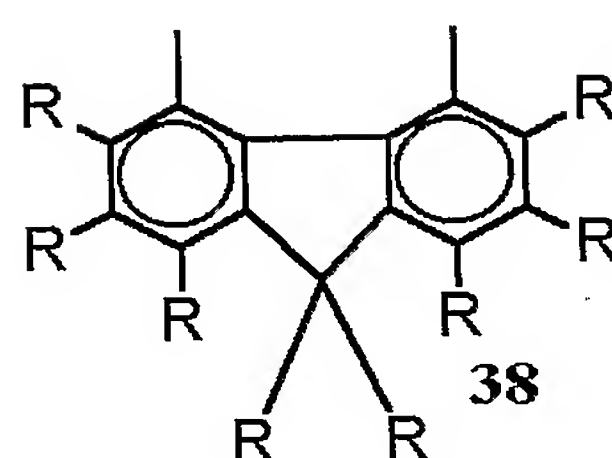
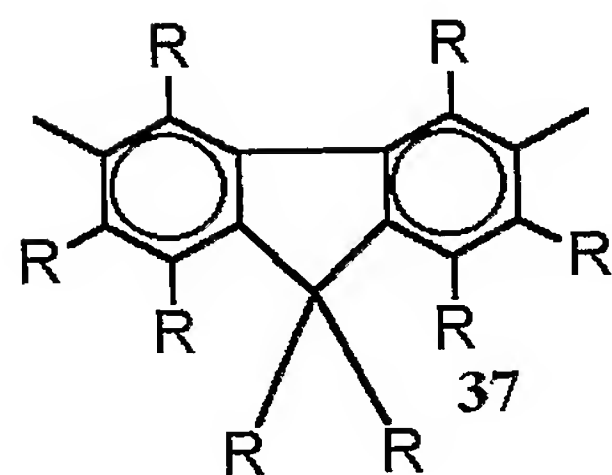
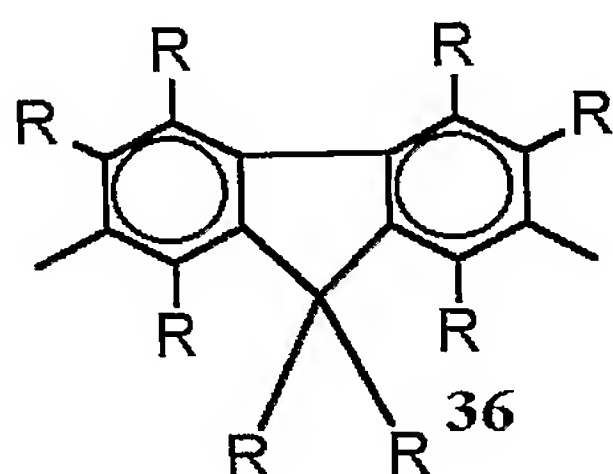
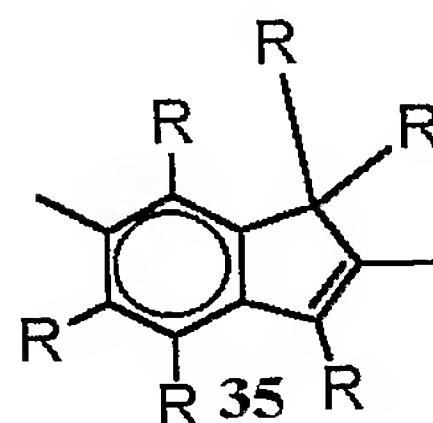
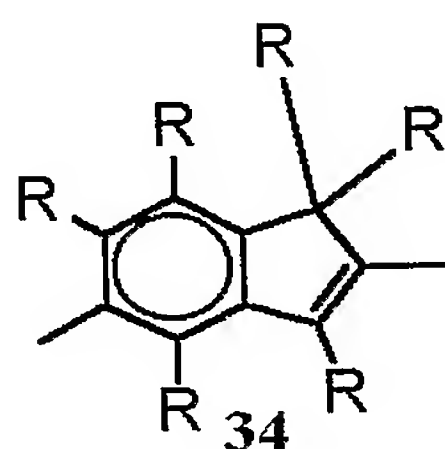
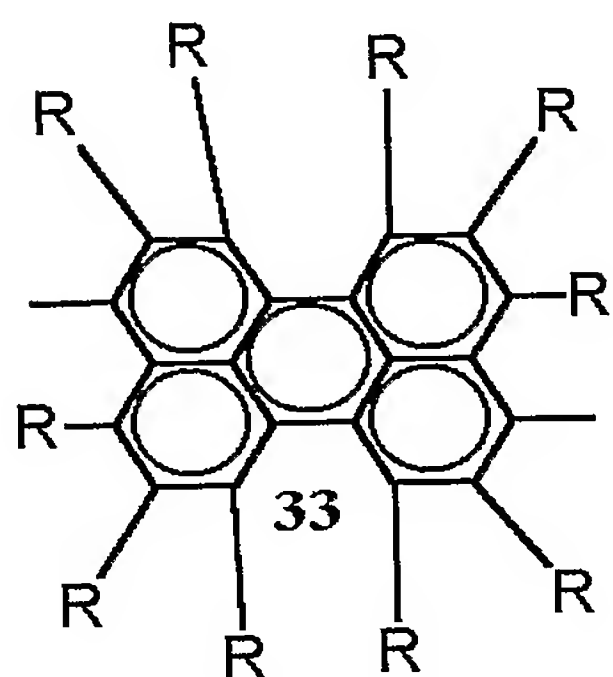
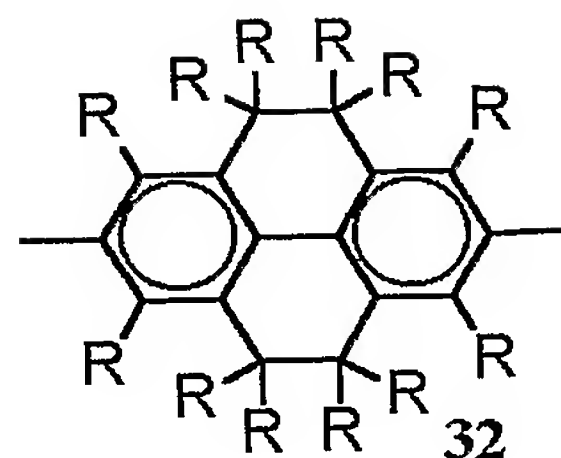
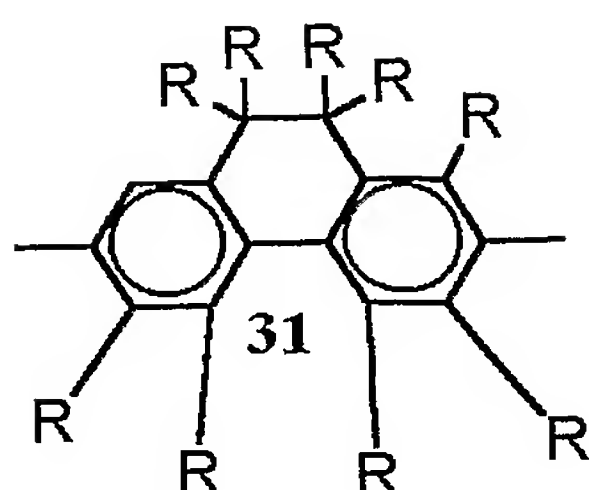
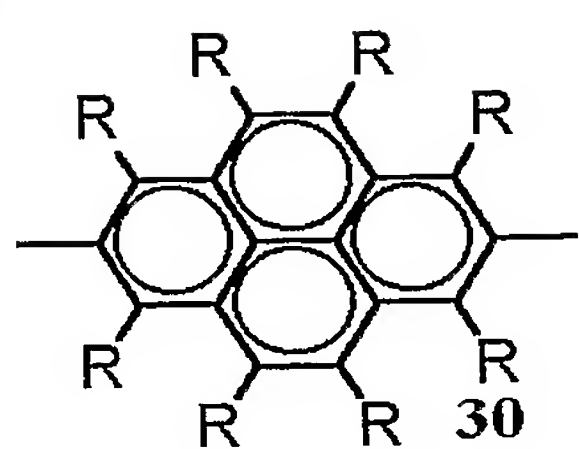


【0012】



【0013】





## 【0014】

本発明において、2価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子2個を除いた残りの原子団をいい、該基は置換基を有していてもよい。

ここに複素環化合物とは、環式構造をもつ有機化合物のうち、環を構成する元素が炭素原子だけでなく、酸素、硫黄、窒素、リン、ホウ素、ヒ素などのヘテロ原子を環内に含むものをいう。2価の複素環基のなかでは、2価の芳香族複素環基が好ましい。

置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、シアノ基等が挙げられ、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましい。

2価の複素環基における置換基を除いた部分の炭素数は通常3～60程度である。

また、2価の複素環基の置換基を含めた全炭素数は、通常3～100程度である。

## 【0015】

2価の複素環基としては、例えば以下のものが挙げられる。

ヘテロ原子として、窒素を含む2価の複素環基；ピリジン-ジイル基（下図の式39～44）、ジアザフェニレン基（下図の式45～48）、キノリンジイル基（下図の式49～63）、キノキサリンジイル基（下図の式64～68）、アクリジンジイル基（下図の式69～72）、ビピリジルジイル基（下図の式73～75）、フェナントロリンジイル基（下図の式76～78）、など。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレン、ホウ素などを含みフルオレン構造を有する基（下図の式79～93、G～I）。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含みインデノフルオレン構造を有する基（下図の式J～O）。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基：（下図の式94～98）。

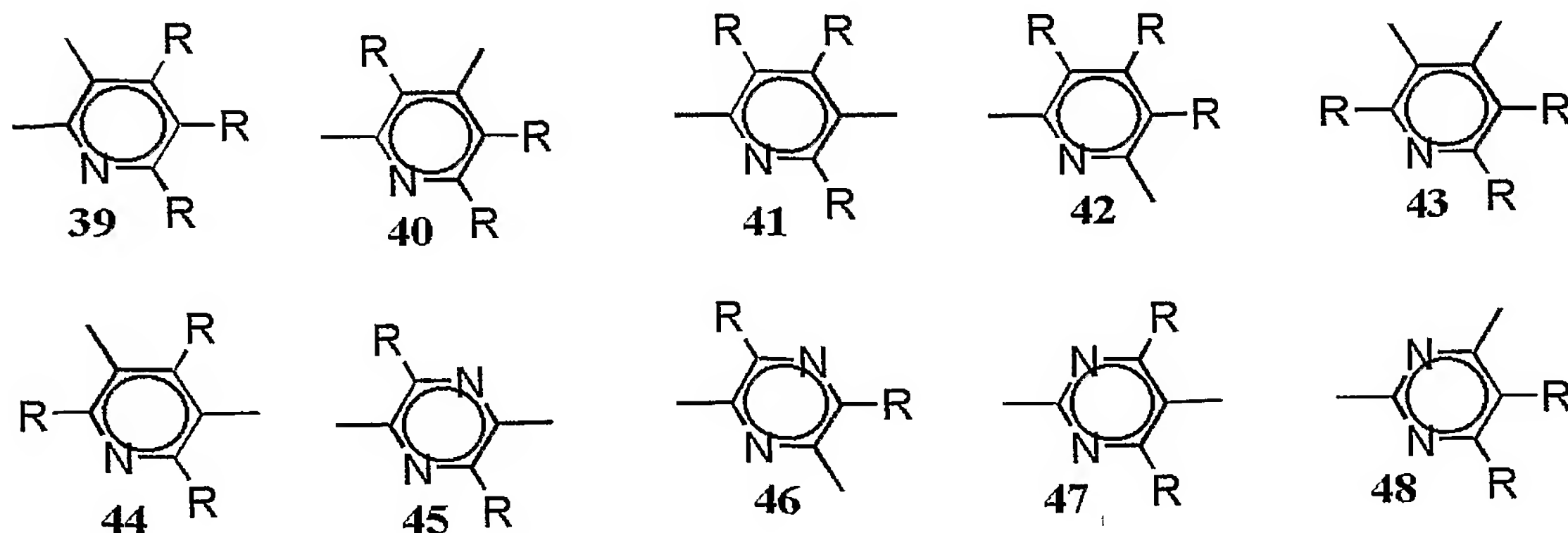
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環縮合複素環基：（下図の式99～110）。

ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の $\alpha$ 位で結合し2量体やオリゴマーになっている基：（下図の式111～112）。

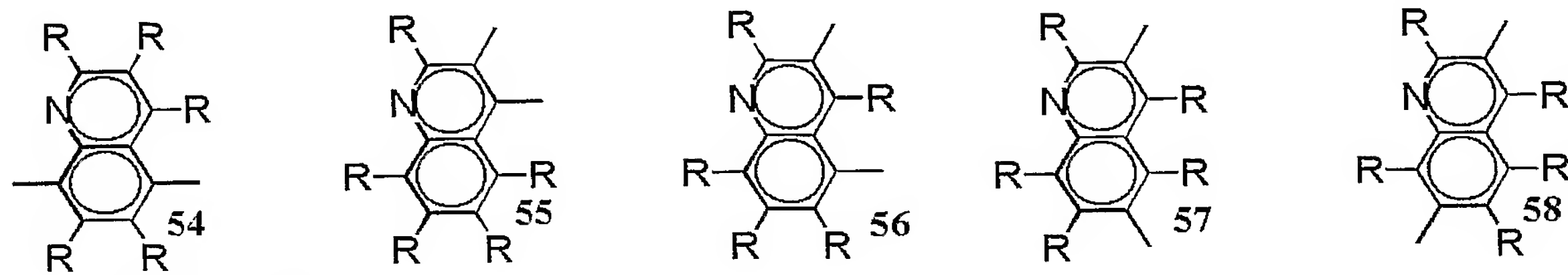
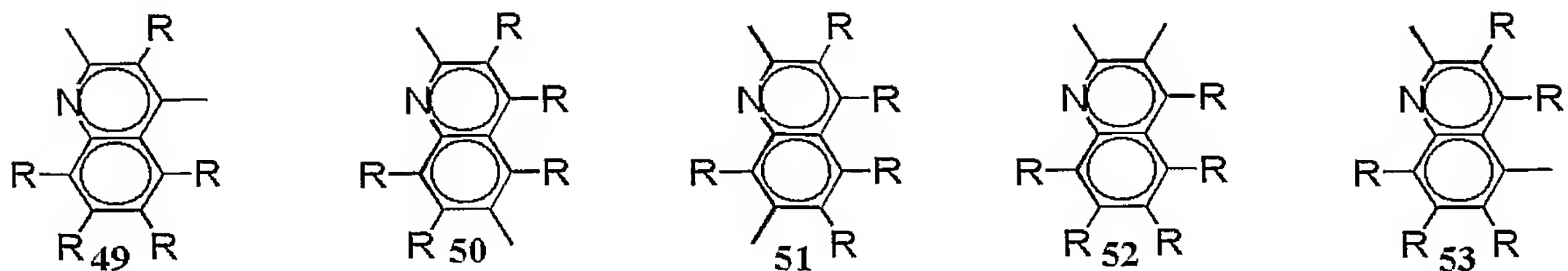
ヘテロ原子としてけい素、窒素、硫黄、セレンなどを含む5員環複素環基でそのヘテロ原子の $\alpha$ 位でフェニル基に結合している基：（下図の式113～119）。

ヘテロ原子として酸素、窒素、硫黄、などを含む5員環縮合複素環基にフェニル基やフリル基、チエニル基が置換した基：（下図の式120～125）。

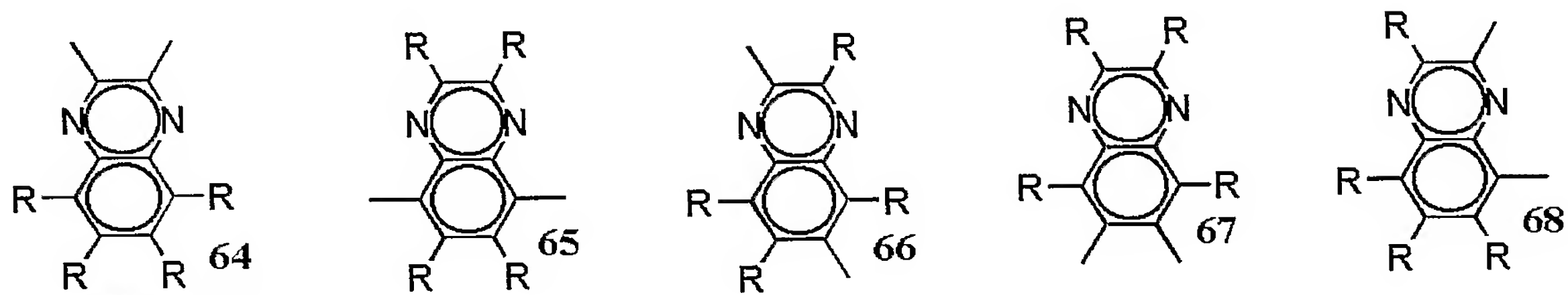
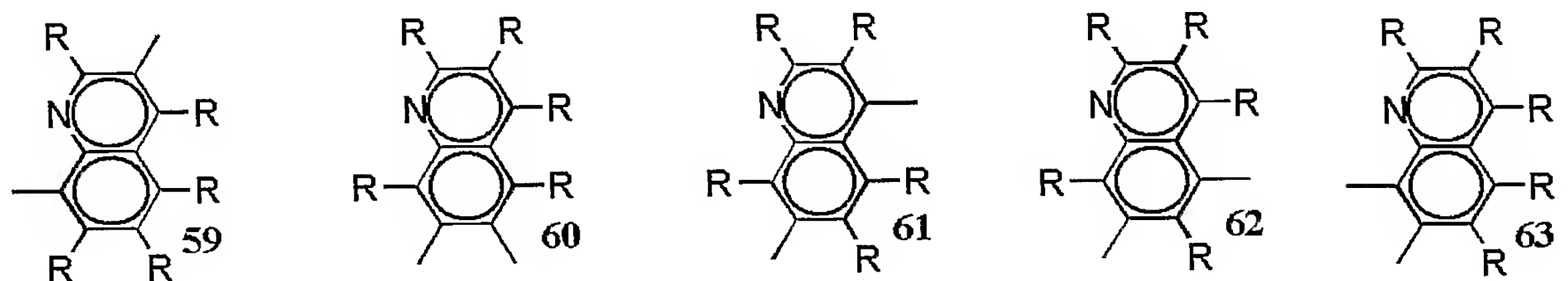
## 【0016】



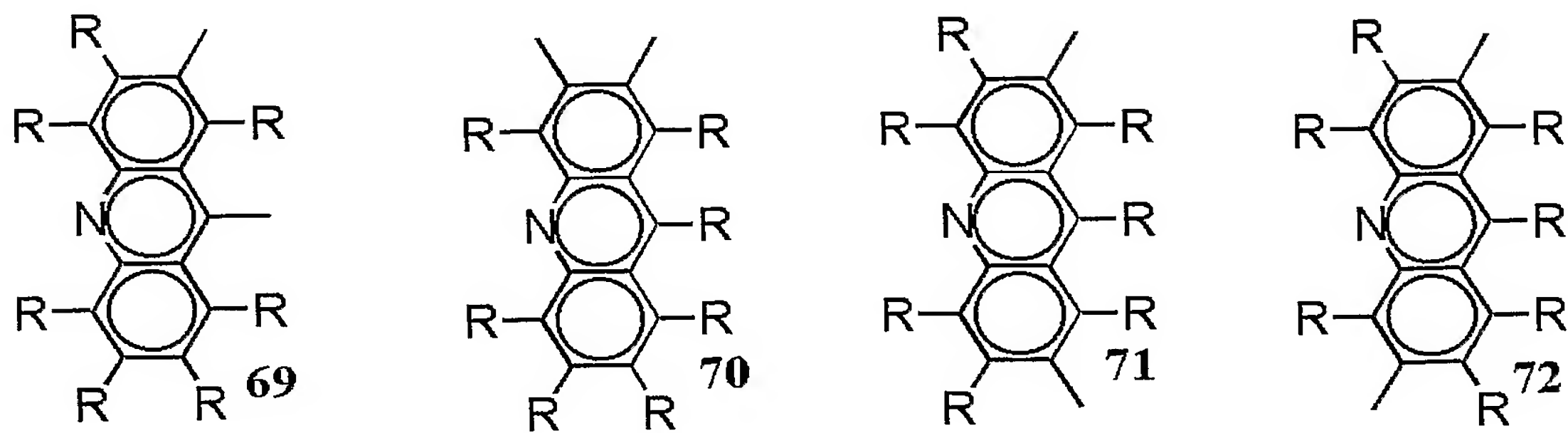
【0017】



【0018】

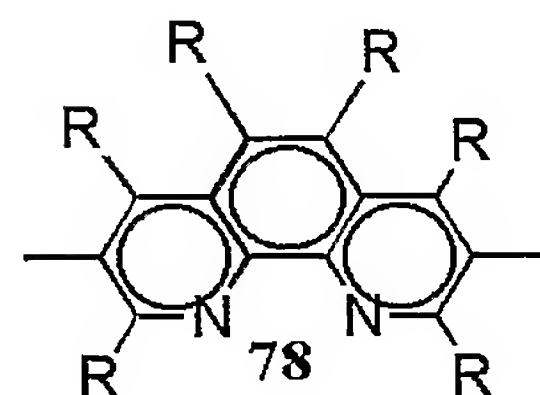
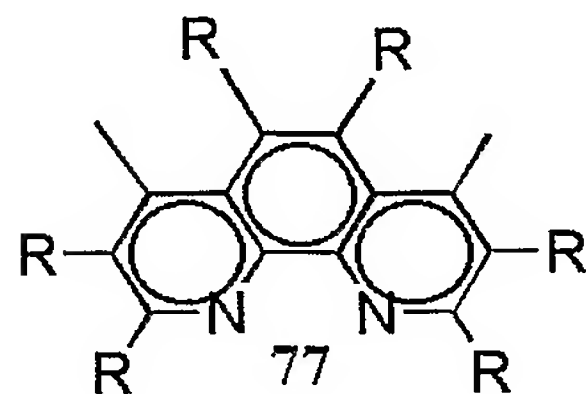
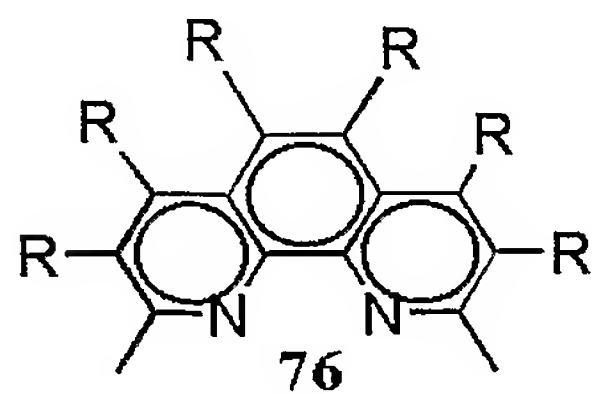
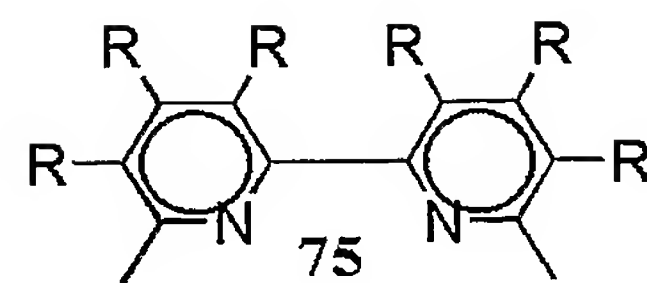
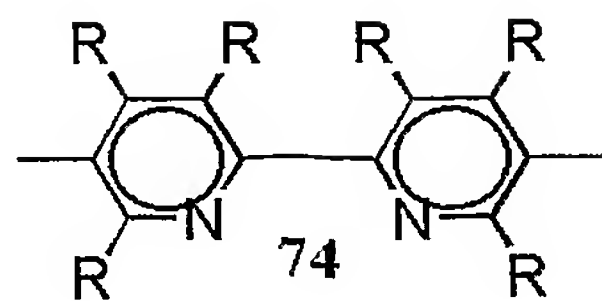
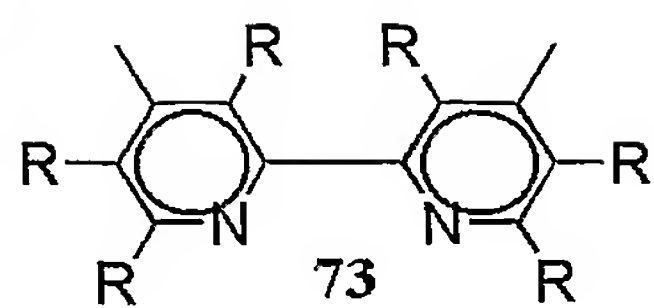


【0019】

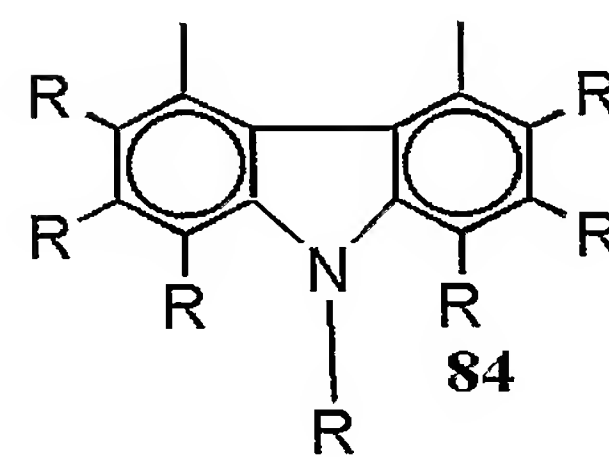
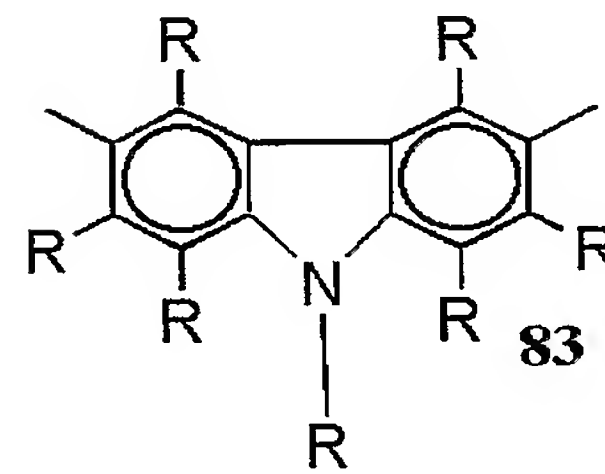
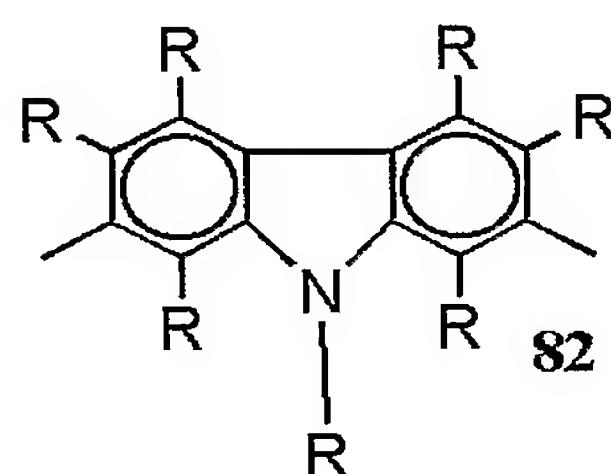
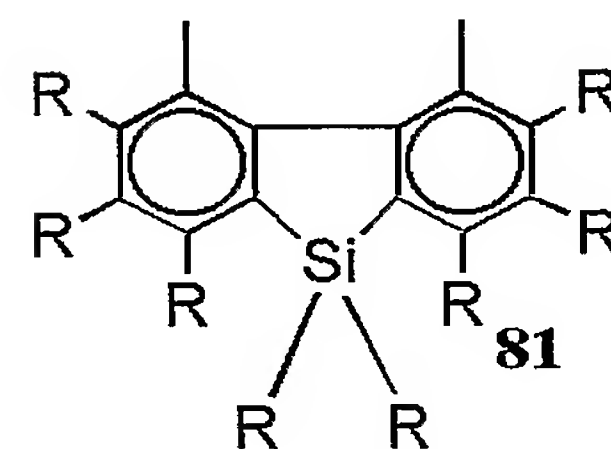
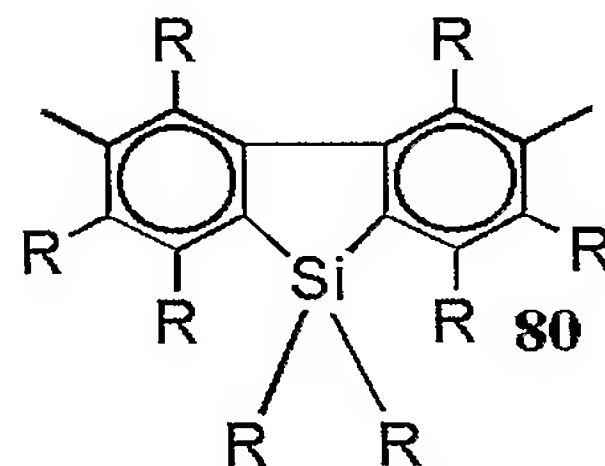
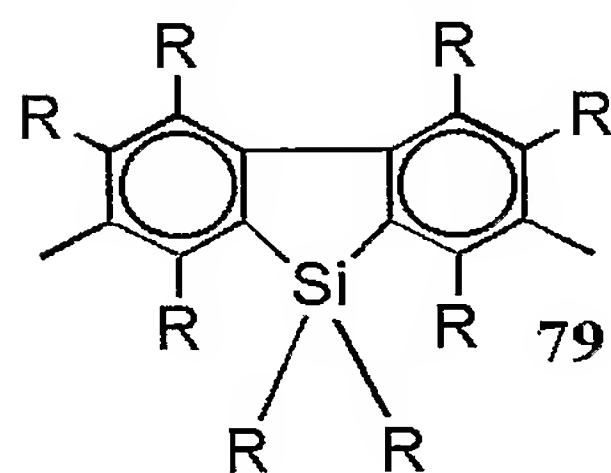


【0020】

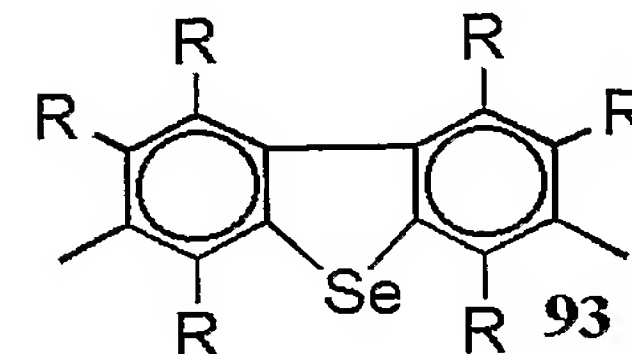
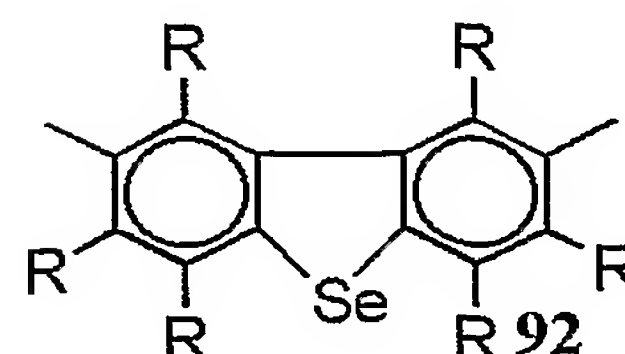
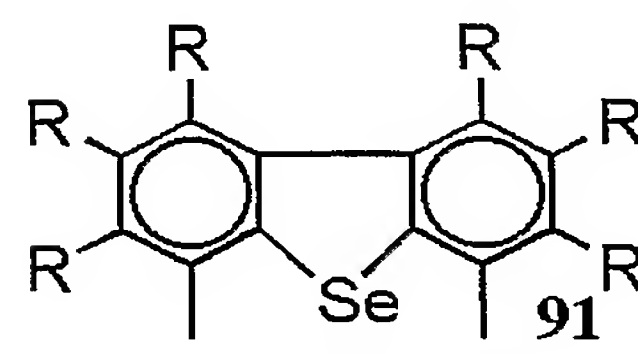
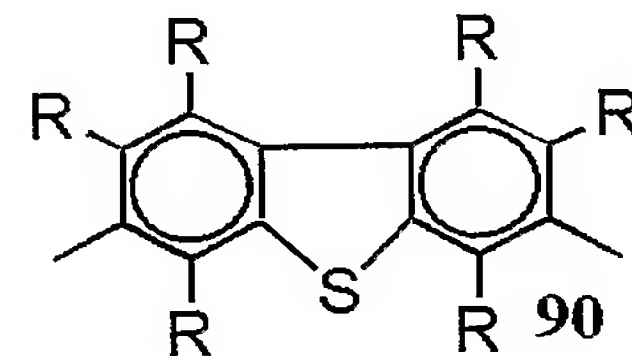
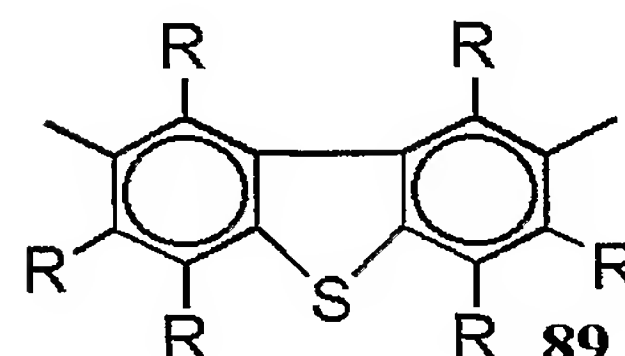
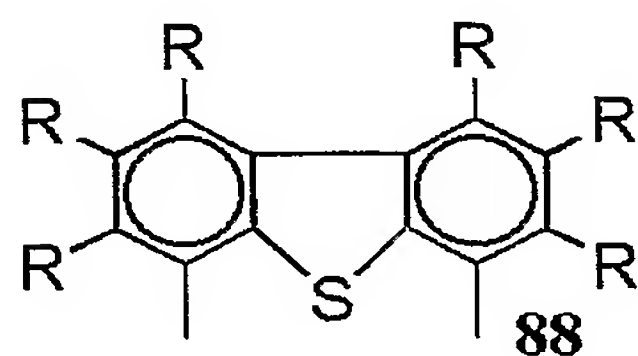
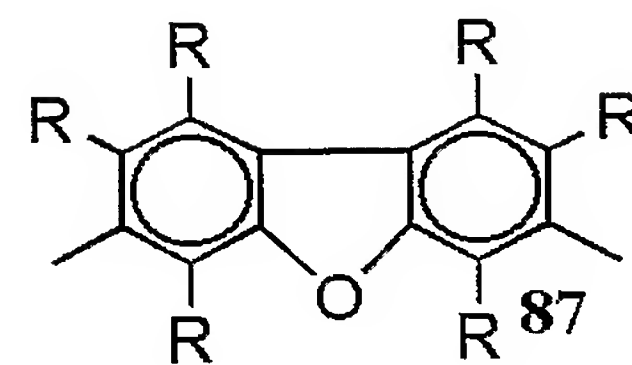
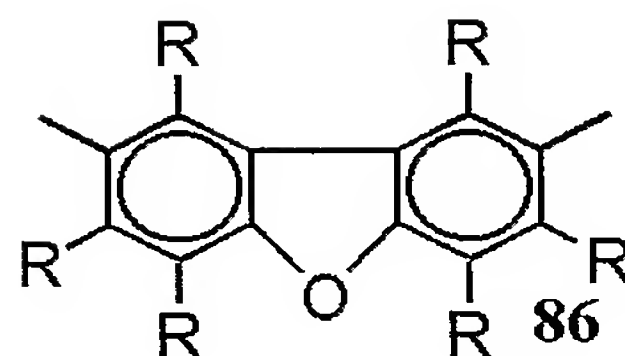
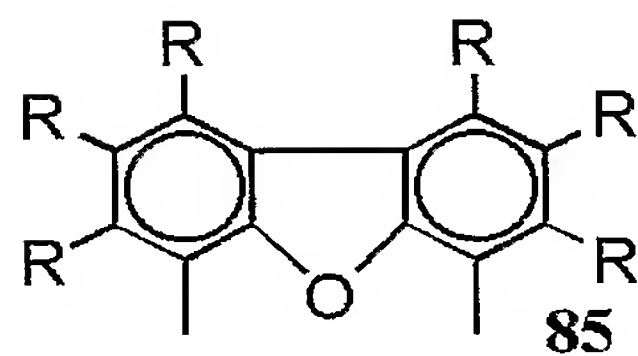




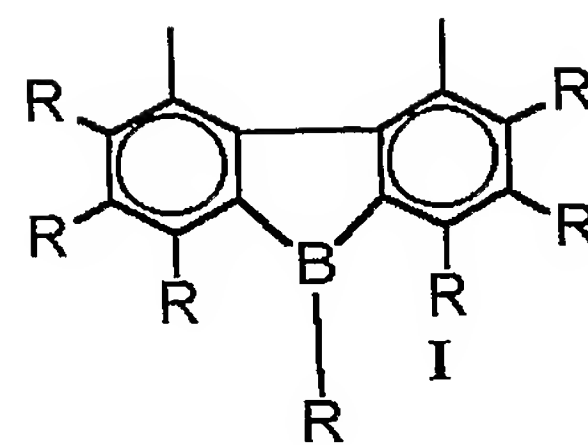
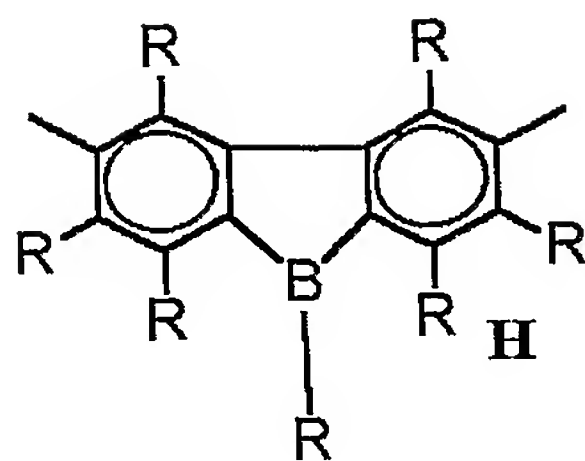
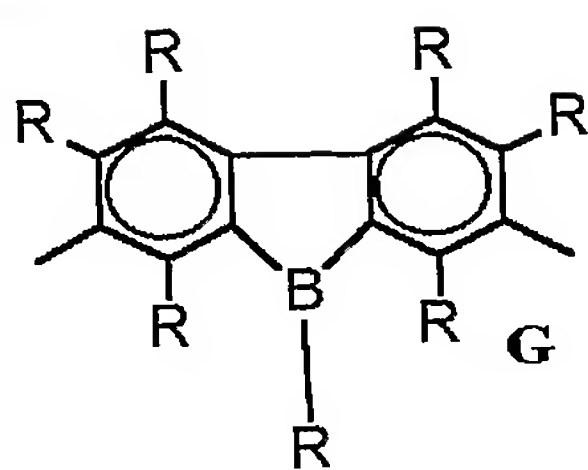
【0021】



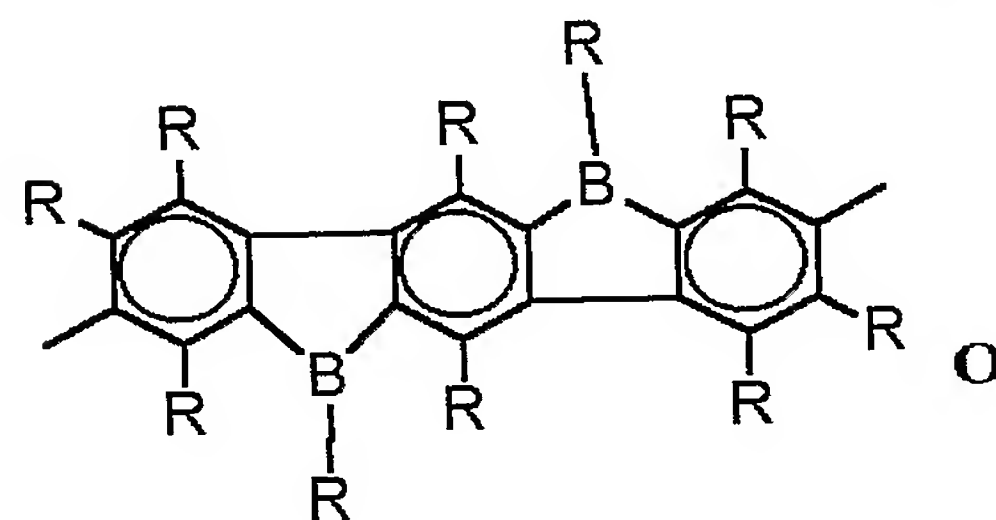
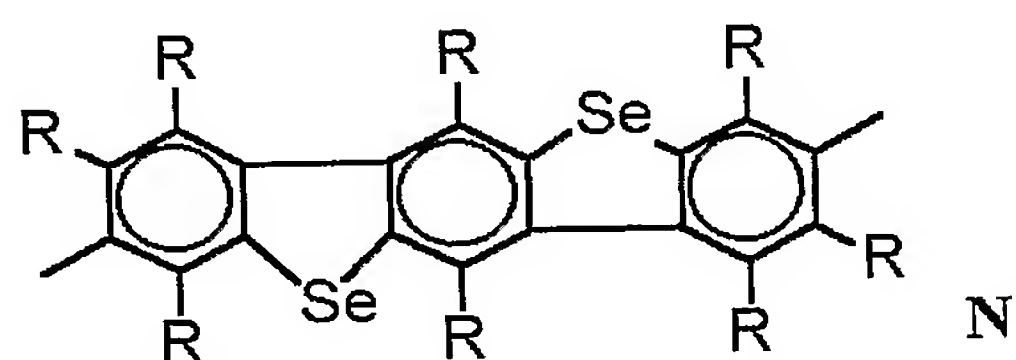
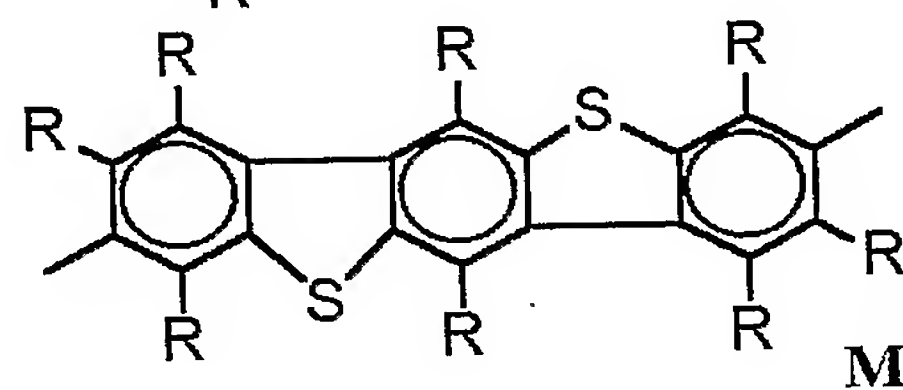
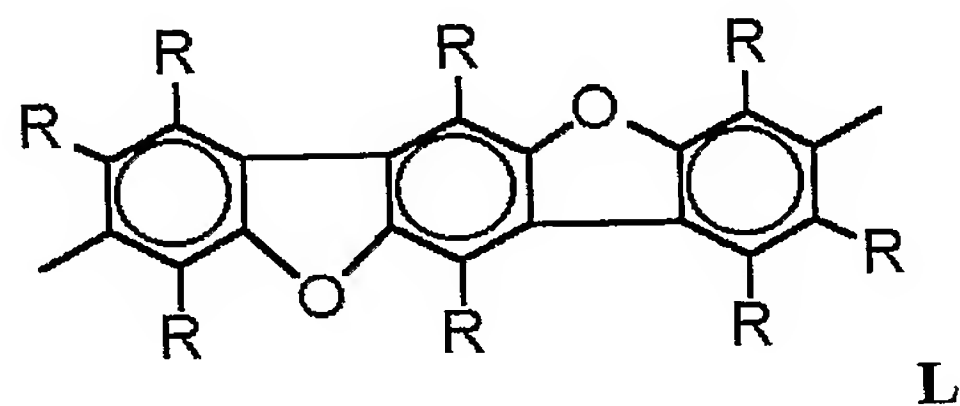
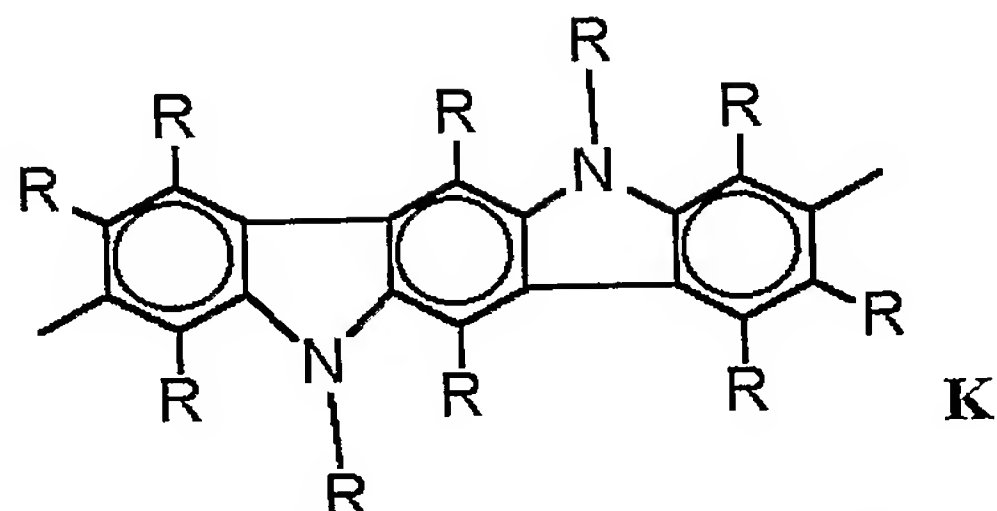
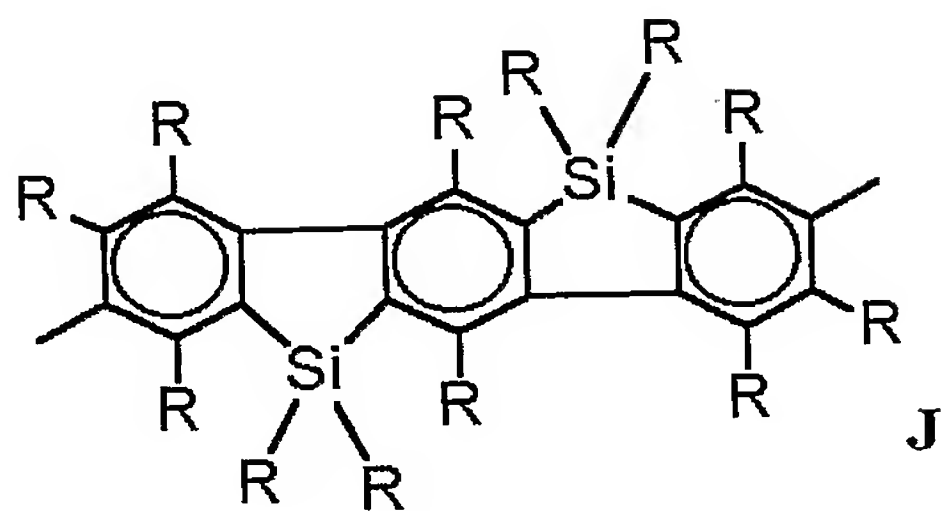
【0022】



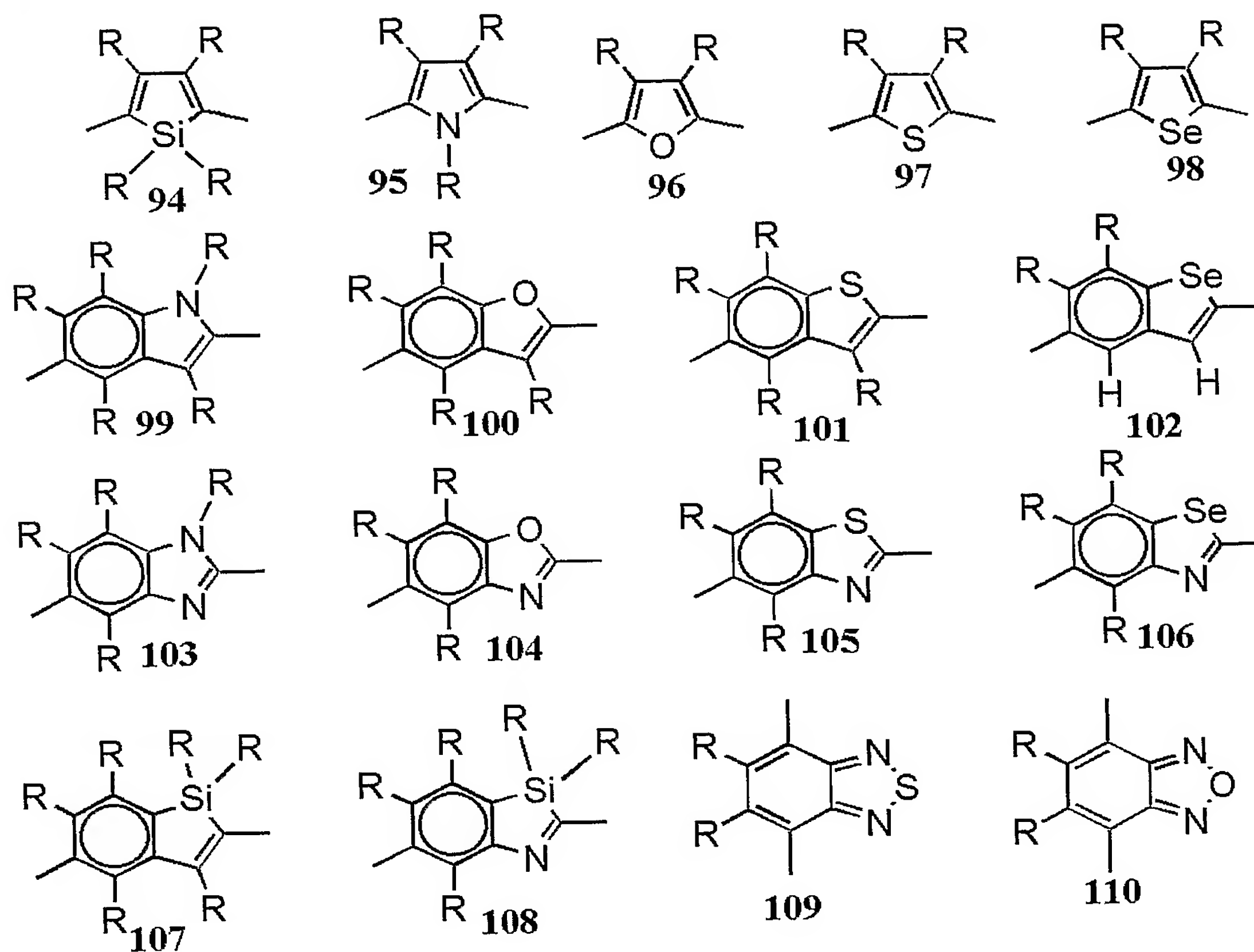
【0023】



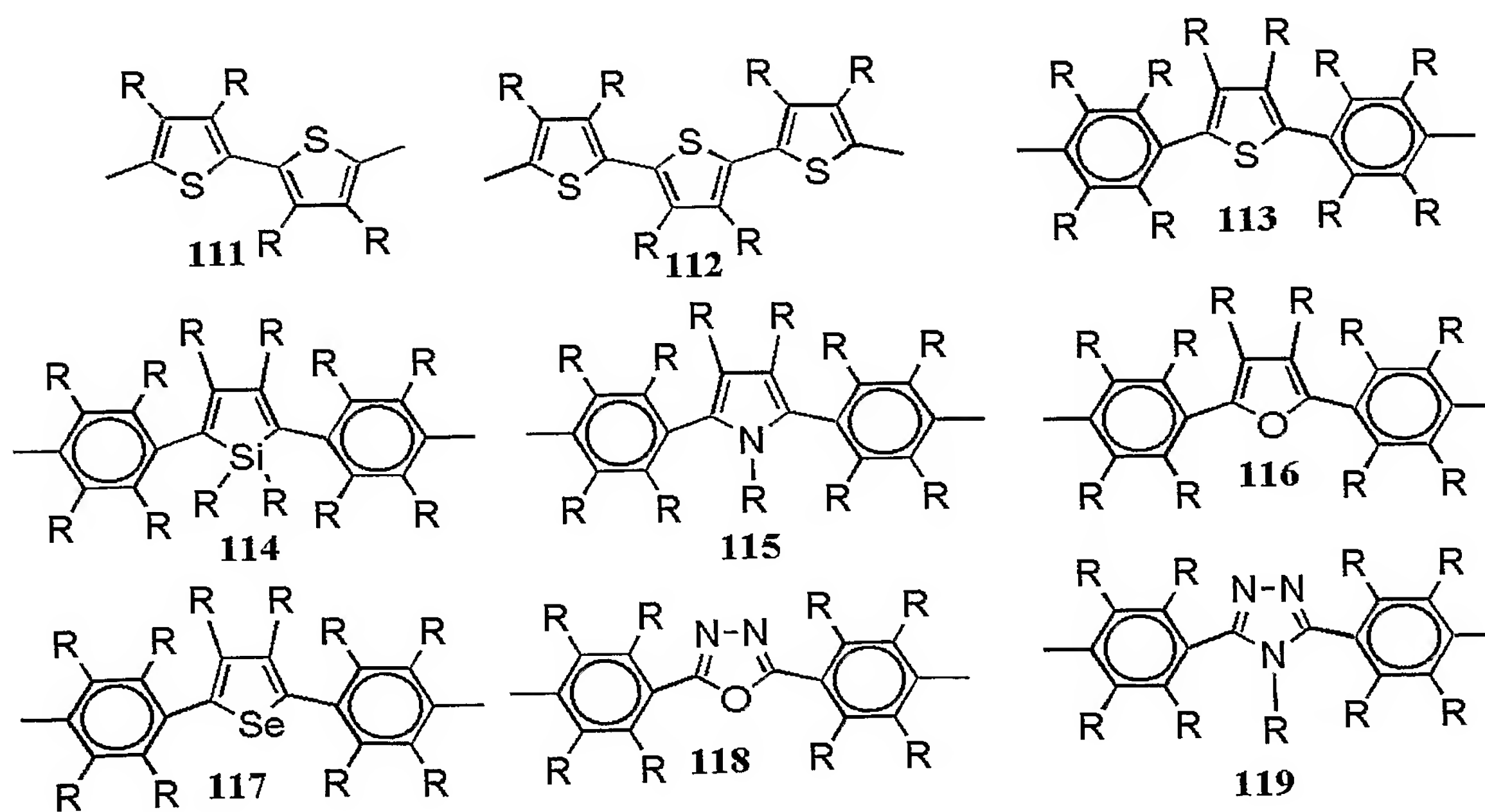
【0024】



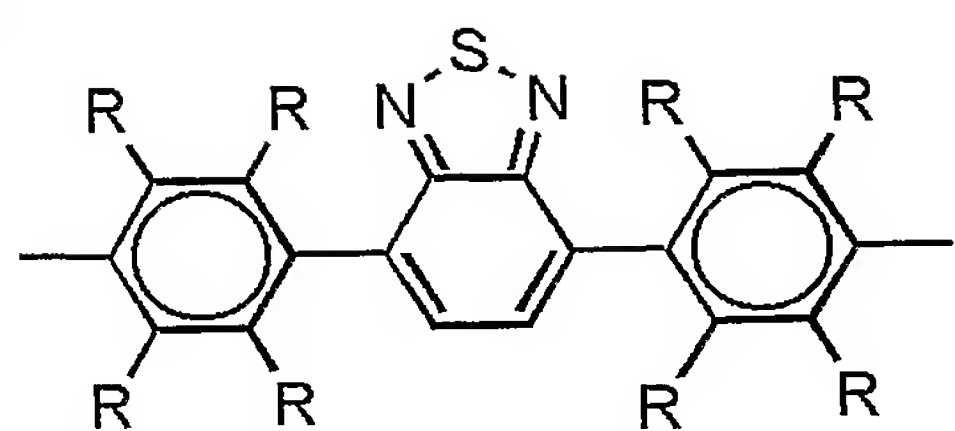
【0025】



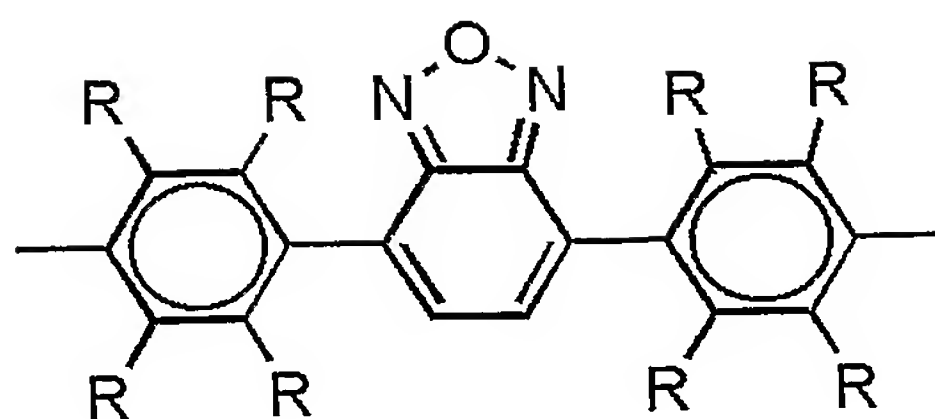
【0026】



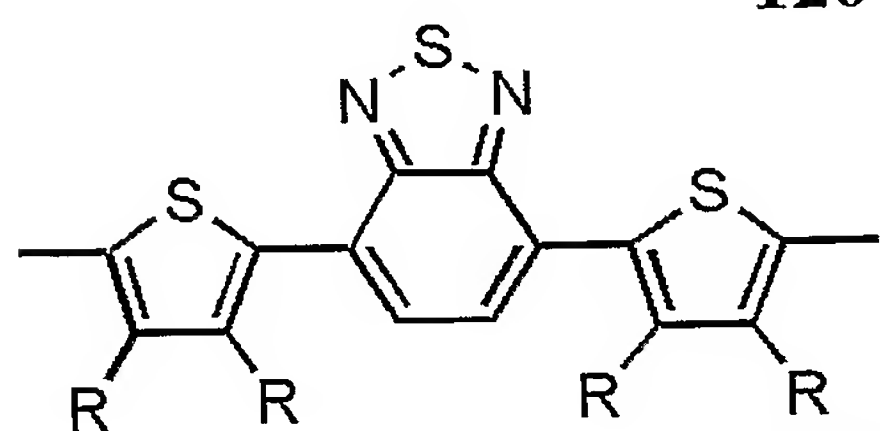
【0027】



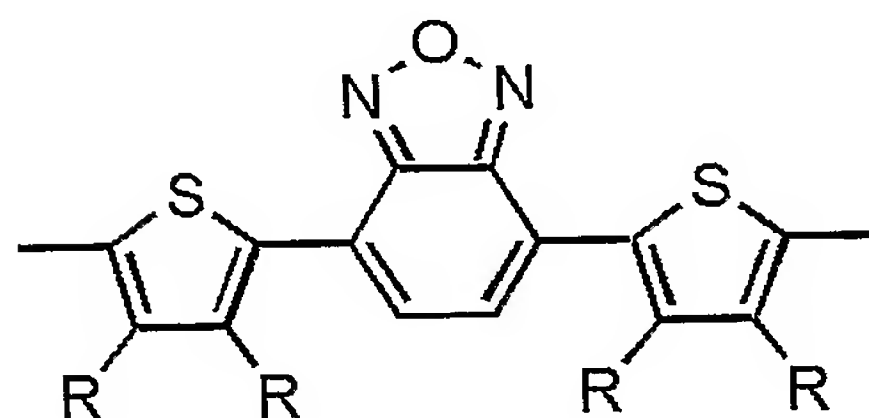
120



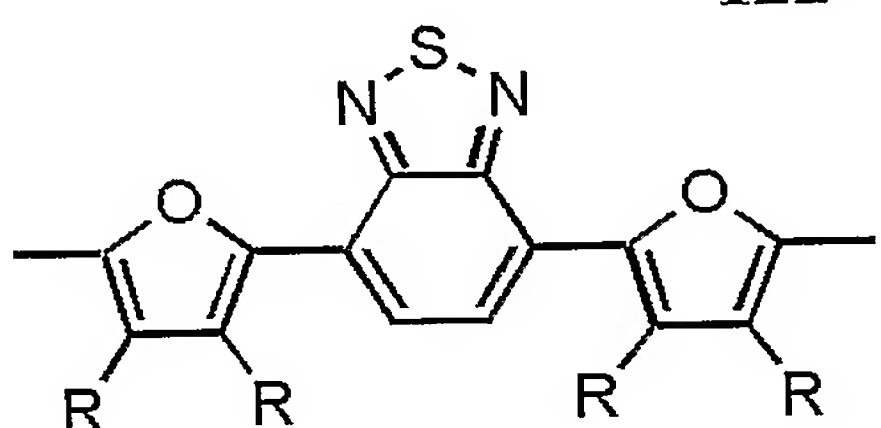
121



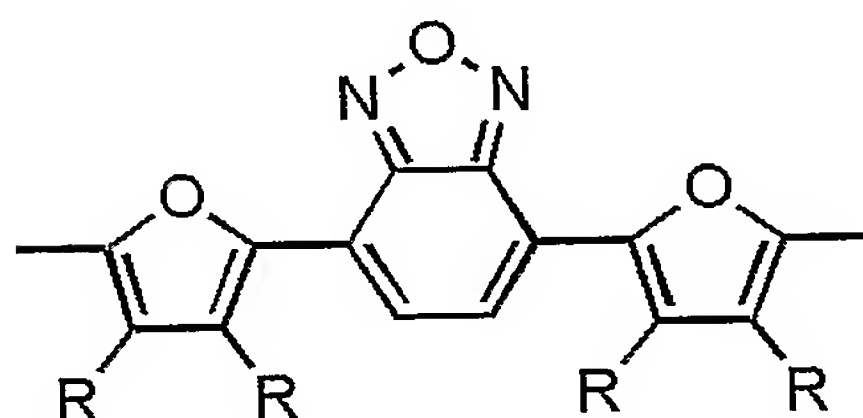
122



123



124



125

## 【0028】

上記の式 1～125、38A および 38B、A～O において、R はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基、またはシアノ基を示す。

## 【0029】

ここに、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常 1～20 程度であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基が好ましい。

## 【0030】

アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常 1～20 程度であり、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基、トリフルオロメトキシ基、ペンタフルオロエトキシ基、パーフルオロブトキシ基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、メトキシメチルオキシ基、2-メトキシエチルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

## 【0031】

アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数が通常1~20程度であり、その具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、*i*-プロピルチオ基、ブチルチオ基、*i*-ブチルチオ基、*t*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基、トリフルオロメチルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

#### 【0032】

アリール基は、炭素数が通常6~60程度であり、その具体例としては、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基( $C_1 \sim C_{12}$ は、炭素数1~12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントラセニル基、2-アントラセニル基、9-アントラセニル基、ペンタフルオロフェニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル基が好ましい。ここに、アリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団である。芳香族炭化水素としては、ベンゼン環または縮合環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合環2個以上が直接またはビニレンなどの基を介して結合したものも含まれる。

$C_1 \sim C_{12}$ アルコキシとして具体的には、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、*i*-プロピルオキシ、ブトキシ、*i*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、3,7-ジメチルオクチルオキシ、ラウリルオキシなどが例示される。

$C_1 \sim C_{12}$ アルキルとして具体的には、メチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、ブチル、*i*-ブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、シクロヘキシル、ヘプチル、オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、デシル、3,7-ジメチルオクチル、ラウリルなどが例示される。

#### 【0033】

アリールオキシ基は、炭素数が通常6~60程度であり、その具体例としては、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基、ペンタフルオロフェニルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェノキシ基が好ましい。

#### 【0034】

アリールチオ基は、炭素数が通常6~60程度であり、その具体例としては、フェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基、1-ナフチルチオ基、2-ナフチルチオ基、ペンタフルオロフェニルチオ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニルチオ基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニルチオ基が好ましい。

#### 【0035】

アリールアルキル基は、炭素数が通常7~60程度であり、その具体例としては、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基、フェニルヘプチル基、フェニルオクチル基などのフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$ アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$ アルキル基が好ましい。

#### 【0036】

アリールアルコキシ基は、炭素数が通常7~60程度であり、その具体例としては、フ



エニルメトキシ基、フェニルエトキシ基、フェニルブトキシ基、フェニルペンチロキシ基、フェニルヘキシロキシ基、フェニルヘプチロキシ基、フェニルオクチロキシ基などのフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシ基、1-ナフチル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシ基、2-ナフチル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシ基などが例示され、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシ基が好ましい。

**【0037】**

アリールアルキルチオ基は、炭素数が通常7~60程度であり、その具体例としては、フェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基、1-ナフチル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基、2-ナフチル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基などが例示され、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチオ基が好ましい。

**【0038】**

アリールアルケニル基は、炭素数が通常8~60程度であり、その具体例としては、フェニル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルケニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルケニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルケニル基、1-ナフチル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルケニル基、2-ナフチル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルケニル基などが例示され、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルケニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルケニル基が好ましい。

**【0039】**

アリールアルキニル基は、炭素数は通常8~60程度であり、その具体例としては、フェニル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキニル基、1-ナフチル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキニル基、2-ナフチル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキニル基などが例示され、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>アルキニル基が好ましい。

**【0040】**

置換アミノ基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1個または2個の基で置換されたアミノ基があげられ、炭素数が通常1~60程度である。置換アミノ基の具体例としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、プロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、i-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ブチルアミノ基、i-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3, 7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、ジシクロペンチルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ピロリジル基、ピペリジル基、ジトリフルオロメチルアミノ基、フェニルアミノ基、ジフェニルアミノ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニルアミノ基、ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル)アミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基、ペンタフルオロフェニルアミノ基、ピリジルアミノ基、ピリダジニルアミノ基、ピリミジルアミノ基、ピラジルアミノ基、トリアジルアミノ基フェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルアミノ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルアミノ基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルアミノ基、ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルコキシフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル)アミノ基、ジ(C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルフェニル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキル)アミノ基、1-ナフチル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルアミノ基、2-ナフチル-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルアミノ基、カルバゾイル基などが例示される。

**【0041】**

置換シリル基としては、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基および1価の複

素環基から選ばれる 1、2 または 3 個の基で置換されたシリル基があげられ、炭素数が通常 1～60 程度である。

置換シリル基の具体例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリプロピルシリル基、トリー i-プロピルシリル基、ジメチルー i-プロピルシリル基、ジエチルー i-プロピルシリル基、t-ブチルシリルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基、フェニルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシリル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシリル基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシリル基、1-ナフチルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシリル基、2-ナフチルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシリル基、フェニルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリー p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリプロピルオキシシリル基、トリー i-プロピルシリル基、ジメチルー i-プロピルシリル基、メチルジメトキシシリル基、エチルジメトキシシリル基、などが例示される。

#### 【0042】

置換シリルオキシ基としては、アルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基および 1 個の複素環基から選ばれる 1、2 または 3 個の基で置換されたシリルオキシ基があげられ、炭素数が通常 1～60 程度である。

置換シリルオキシ基の具体例としては、トリメチルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、トリプロピルシリルオキシ基、トリー i-プロピルシリルオキシ基、ジメチルー i-プロピルシリルオキシ基、ジエチルー i-プロピルシリルオキシ基、t-ブチルジメチルシリルオキシ基、ペンチルジメチルシリルオキシ基、ヘキシルジメチルシリルオキシ基、ヘプチルジメチルシリルオキシ基、オクチルジメチルシリルオキシ基、2-エチルヘキシルジメチルシリルオキシ基、ノニルジメチルシリルオキシ基、デシルジメチルシリルオキシ基、3, 7-ジメチルオクチルジメチルシリルオキシ基、ラウリルジメチルシリルオキシ基、フェニルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシリルオキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルコキシフェニルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシリルオキシ基、C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルフェニルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシリルオキシ基、1-ナフチルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシリルオキシ基、2-ナフチルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルシリルオキシ基、フェニルー C<sub>1</sub>～C<sub>12</sub>アルキルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリー p-キシリルシリルオキシ基、トリベンジルシリルオキシ基、ジフェニルメチルシリルオキシ基、t-ブチルジフェニルシリルオキシ基、ジメチルフェニルシリルオキシ基、トリメトキシシリルオキシ基、トリエトキシシリルオキシ基、トリプロピルオキシシリルオキシ基、トリー i-プロピルシリルオキシ基、ジメチルー i-プロピルシリルオキシ基、メチルジメトキシシリルオキシ基、エチルジメトキシシリルオキシ基、などが例示される。

#### 【0043】

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。

#### 【0044】

アシル基は、炭素数が通常 2～20 程度であり、その具体例としては、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ピバロイル基、ベンゾイル基、トリフルオロアセチル基、ペンタフルオロベンゾイル基などが例示される。

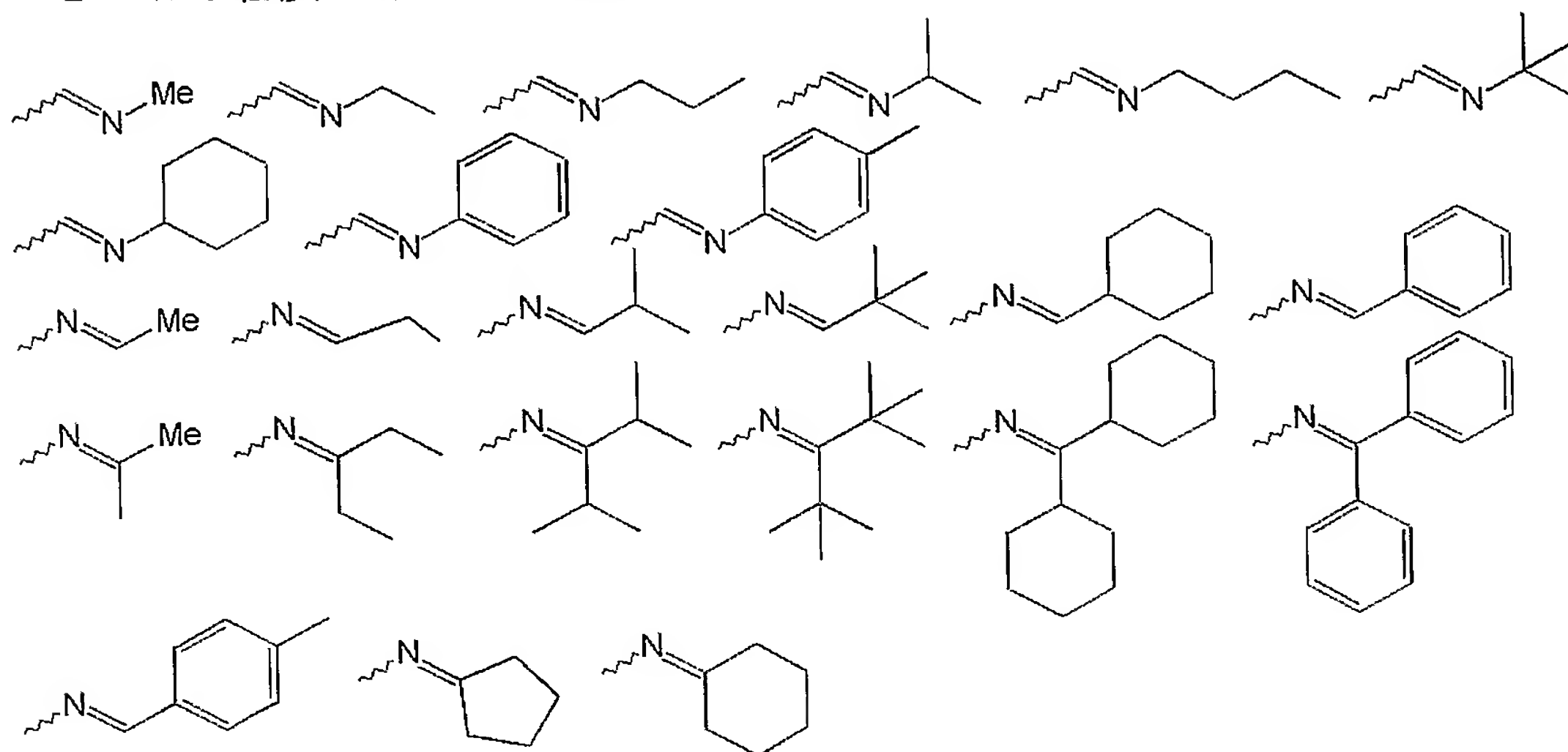
#### 【0045】

アシルオキシ基は、炭素数が通常 2～20 程度であり、その具体例としては、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、ピバロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、トリフルオロアセチルオキシ基、ペンタフルオロベンゾイルオキシ基などが例示される。

#### 【0046】

イミン残基としては、イミン化合物（分子内に、 $-N=C-$ を持つ有機化合物のことを

いう。その例として、アルジミン、ケチミン及びこれらのN上の水素原子が、アルキル基等で置換された化合物があげられる) から水素原子1個を除いた残基があげられ、炭素数2~20程度であり、具体的には、以下の基などが例示される。

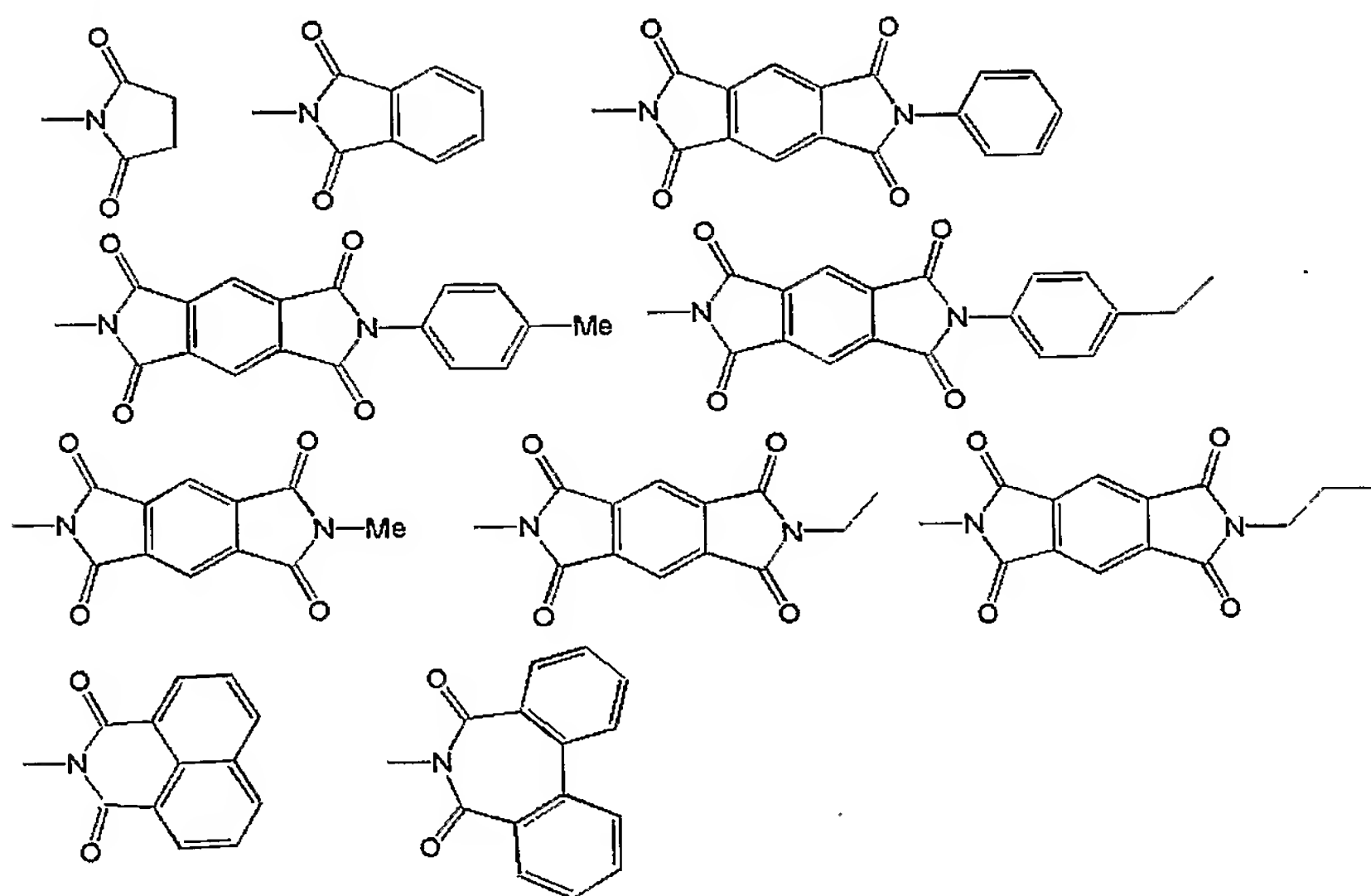


#### 【0047】

アミド基は、炭素数が通常1~20程度であり、その具体例としては、ホルムアミド基、アセトアミド基、プロピオアミド基、ブチロアミド基、ベンズアミド基、トリフルオロアセトアミド基、ペンタフルオロベンズアミド基、ジホルムアミド基、ジアセトアミド基、ジプロピオアミド基、ジブチロアミド基、ジベンズアミド基、ジトリフルオロアセトアミド基、ジペンタフルオロベンズアミド基などが例示される。

#### 【0048】

酸イミド基としては、酸イミドからその窒素原子に結合した水素原子を除いて得られる残基があげられ、炭素数が4~20程度であり、その具体例としては、以下の基などが例示される。



上記例示において、Meはメチル基を示す。

#### 【0049】

1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいい、該基は、置換基を有していてもよい。

無置換の1価の複素環基の炭素数は通常4~60程度であり、好ましくは4~20である。

1価の複素環基としては、チエニル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基

、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルピリジル基が好ましい。

#### 【0050】

置換カルボキシル基は、アルキル基、アリール基、アリールアルキル基または1価の複素環基で置換されたカルボキシル基をいい、通常炭素数が2～60程度であり、その具体例としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、i-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、i-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3,7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロブトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシルオキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基、などが挙げられる。

#### 【0051】

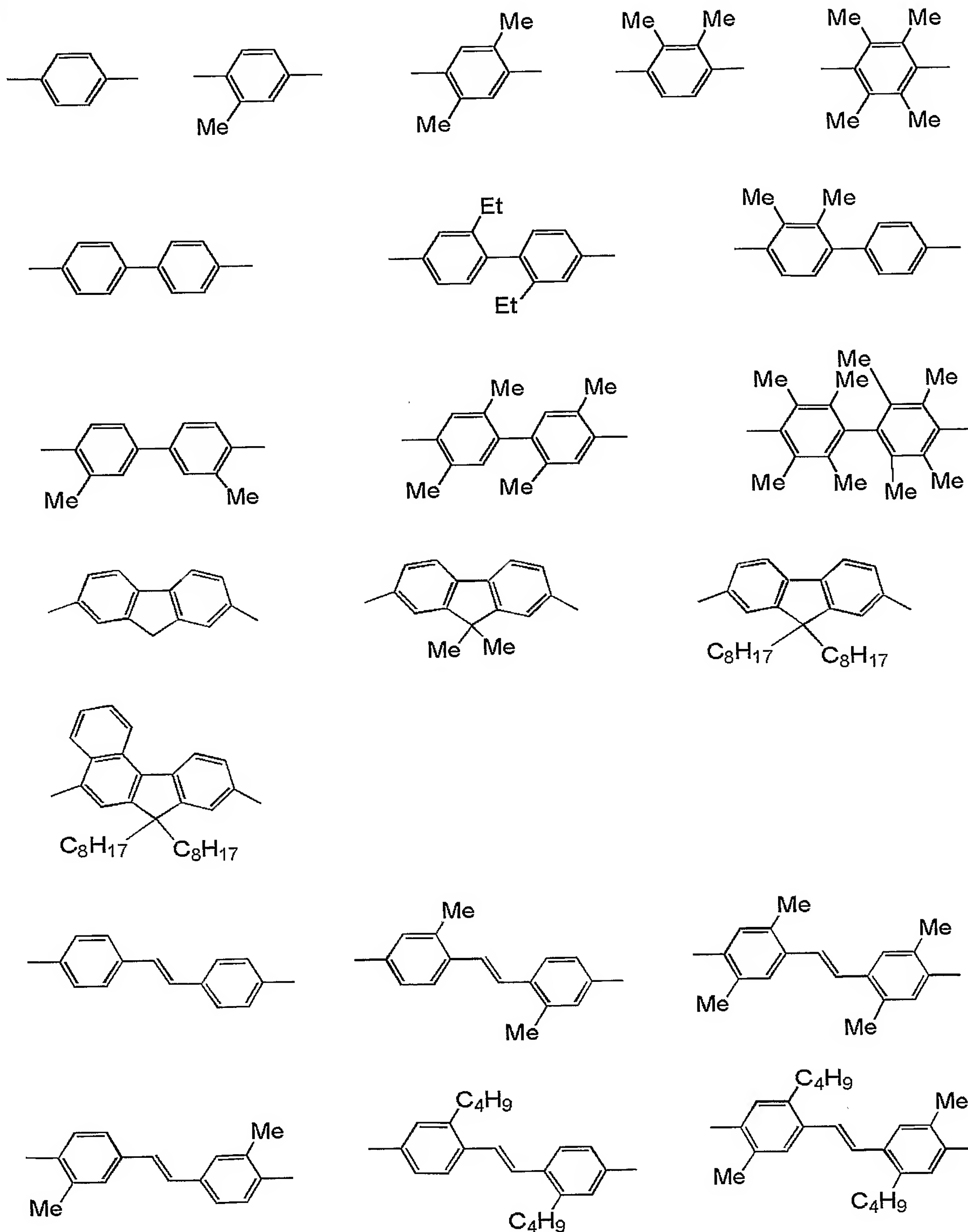
上記の例において、1つの構造式中に複数のRを有しているが、それらは同一であってもよいし、異なってもよい。溶媒への溶解性を高めるためには、1つの構造式中の複数のRのうち少なくとも一つが水素原子以外であることが好ましく、また置換基を含めた繰り返し単位の形状の対称性が少ないことが好ましい。また、1つの構造式中のRの1つ以上が環状または分岐のあるアルキル基を含む基であることが好ましい。複数のRが連結して環を形成していてもよい。

また、上記式においてRがアルキル基を含む置換基においては、該アルキル基は直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3,7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、 $4-C_1 \sim C_{12}$  アルキルシクロヘキシル基などが例示される。さらに、アルキル基を含む基のアルキル基のメチル基やメチレン基がヘテロ原子や一つ以上のフッ素で置換されたメチル基やメチレン基で置き換えられていてもよい。それらのヘテロ原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子などが例示される。

#### 【0052】

上記式(1)において、 $Ar_1$  および  $Ar_2$  としては、アリーレン基であることが好ましく、下記に示すような、置換または無置換のフェニレン基、置換または無置換のビフェニルジイル基、置換または無置換のフルオレンジイル基、置換または無置換のスチルベンジイル基であることがより好ましく、無置換のフェニレン基であることがさらに好ましい。





## 【0053】

上記式 (1) において、Eは、下記アリール基 (A) または複素環基 (B) を表す。

アリール基 (A) : アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子から選ばれる置換基を3個以上有するアリール基。

複素環基 (B) : アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキ



ルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子から選ばれる置換基を1個以上有し、かつ該置換基の数と複素環のヘテロ原子の数の和が3以上である1価の複素環基。

## 【0054】

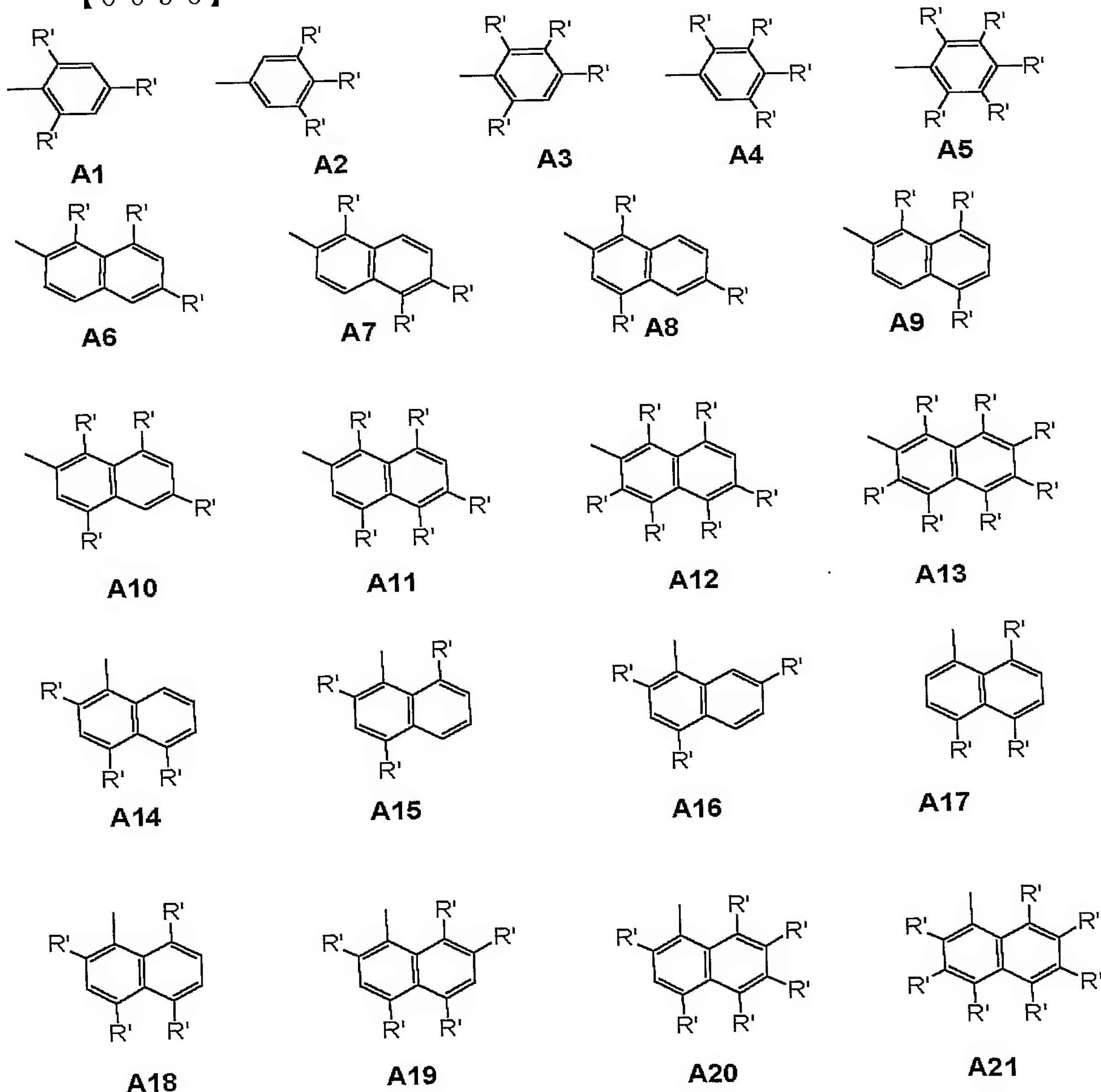
ここで上記アリール基(A)における置換基として、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基は前記と同じ意味を表す。

## 【0055】

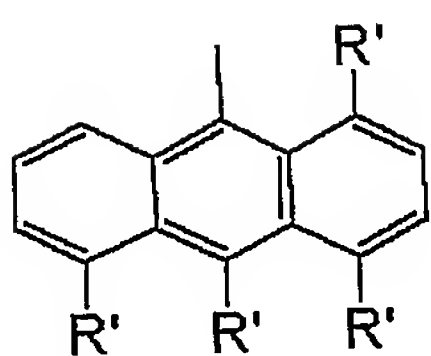
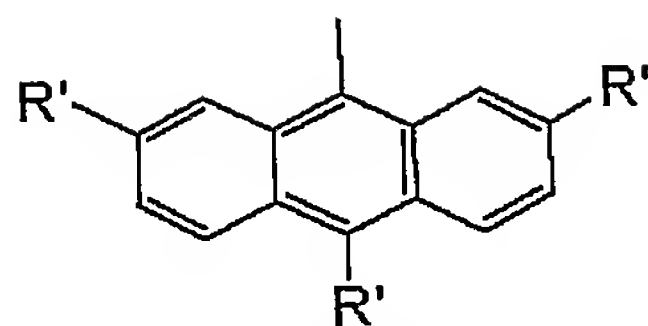
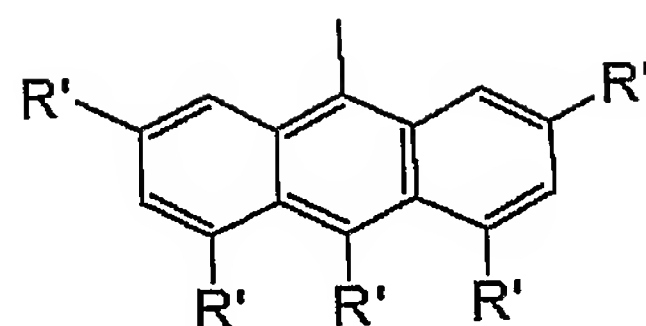
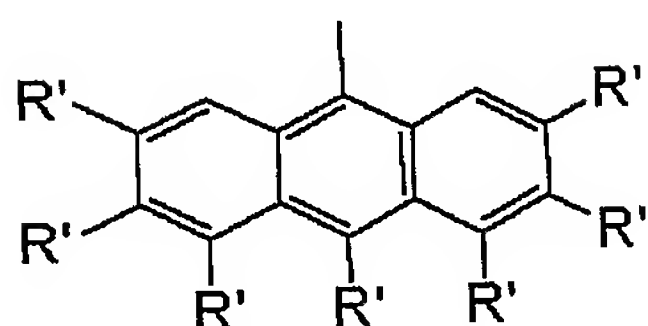
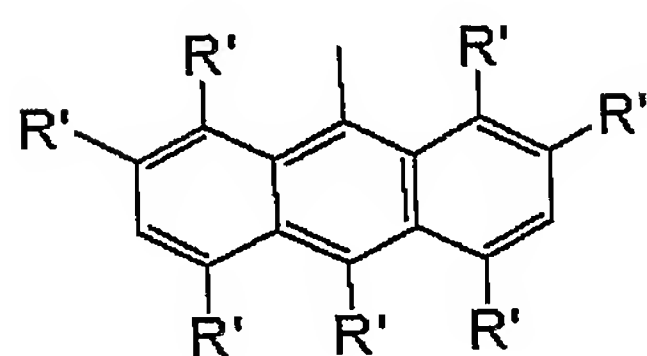
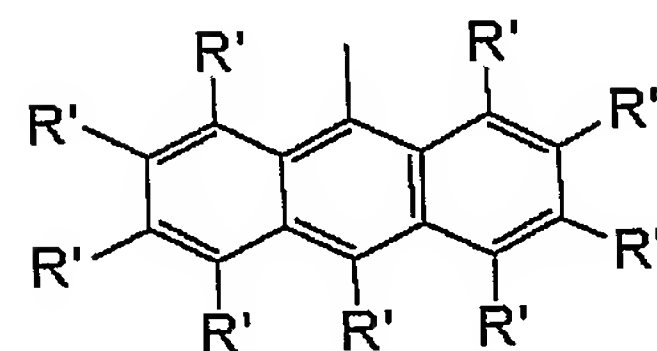
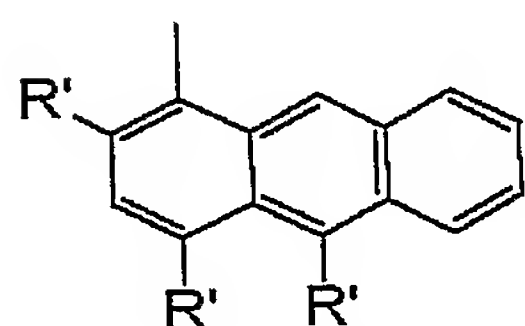
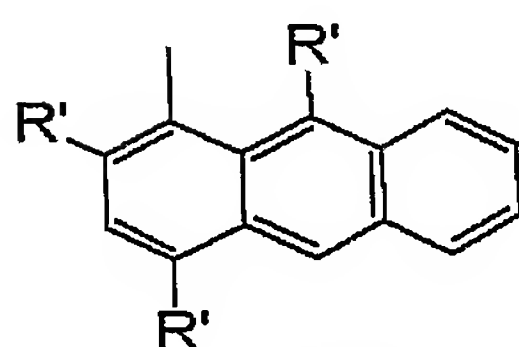
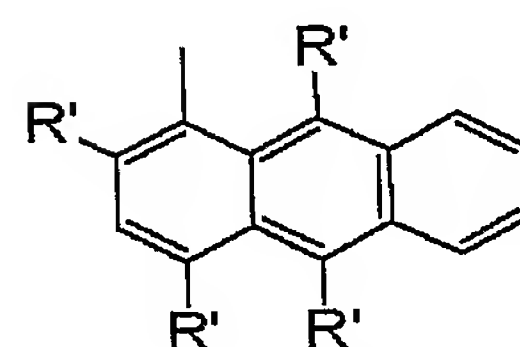
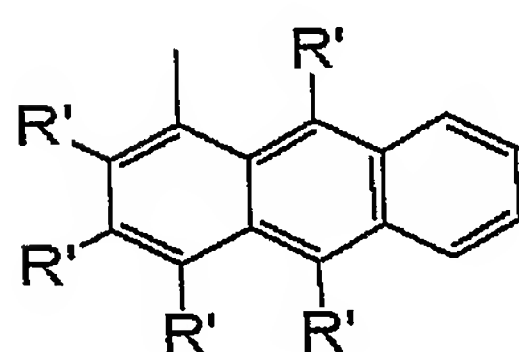
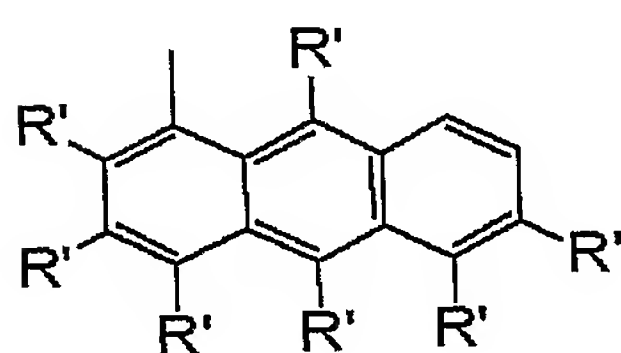
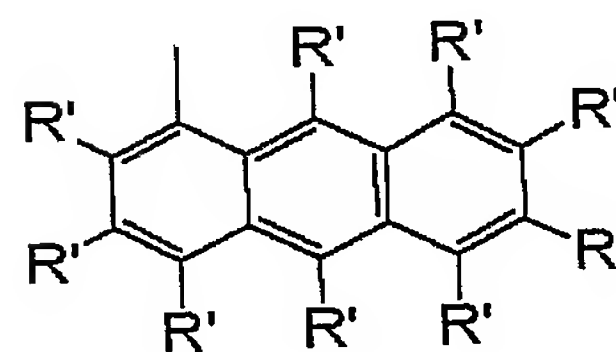
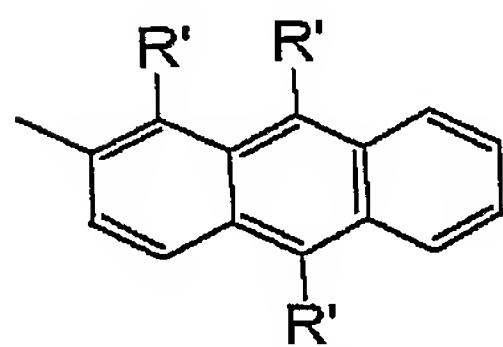
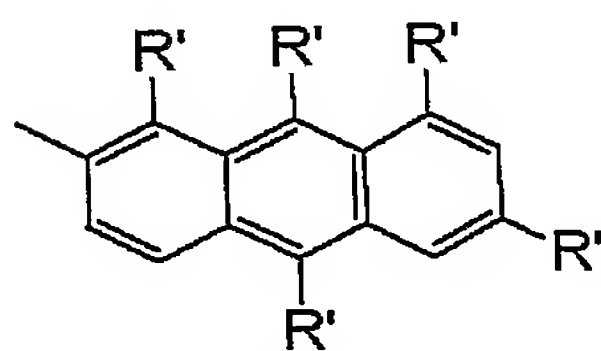
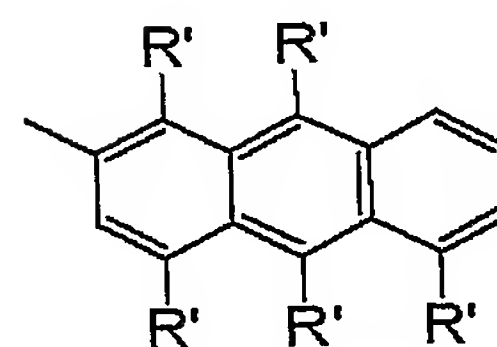
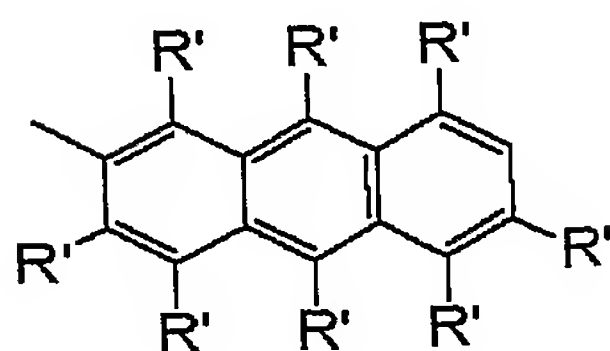
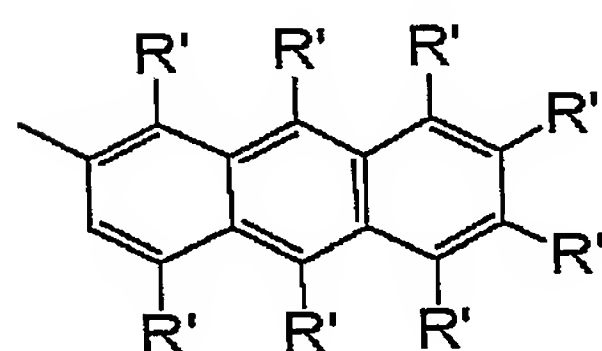
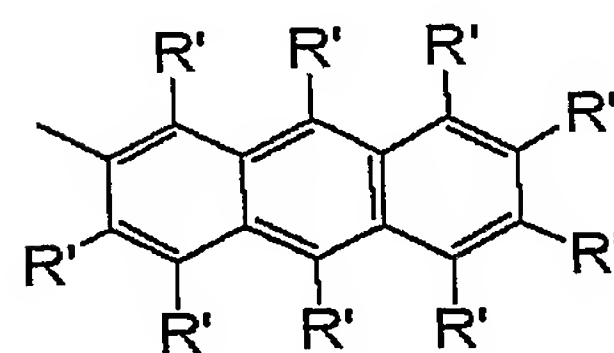
中でも、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が好ましく、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリールチオ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基である。さらに好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリールチオ基である。

上記のアリール基(A)の具体例としては、

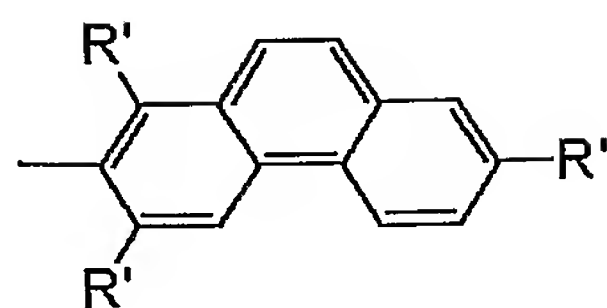
## 【0056】



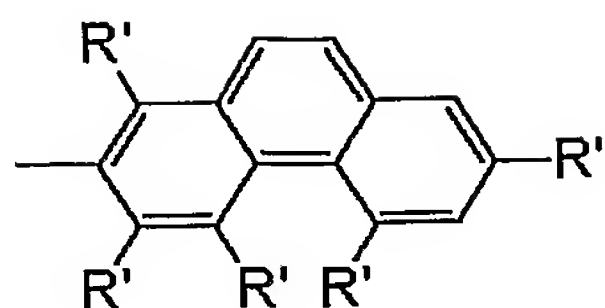
【0057】

**A22****A23****A24****A25****A26****A27****A28****A29****A30****A31****A32****A33****A34****A35****A36****A37****A38****A39**

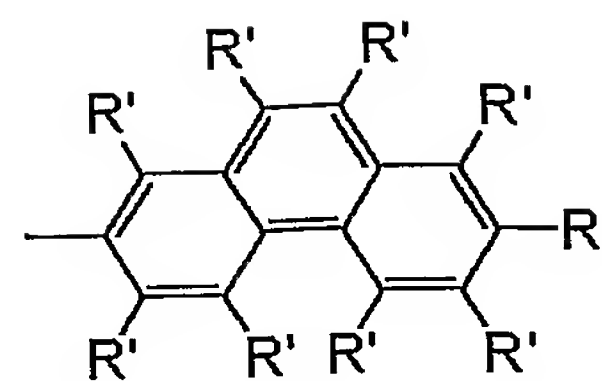
【0058】



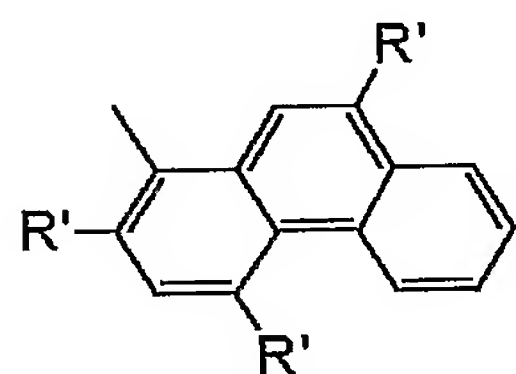
A40



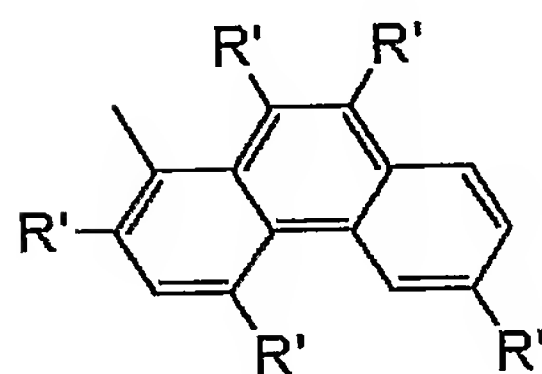
A41



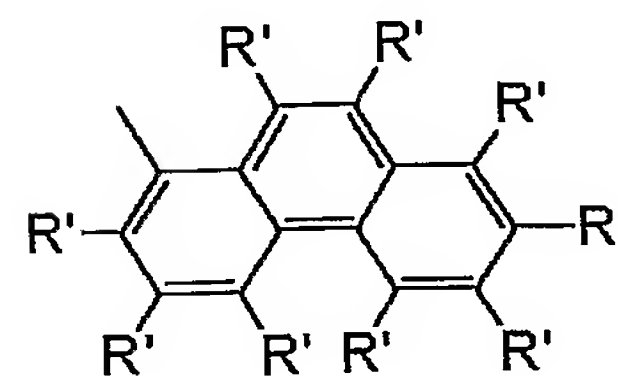
A42



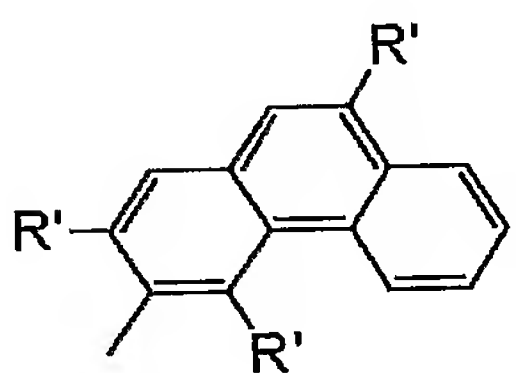
A43



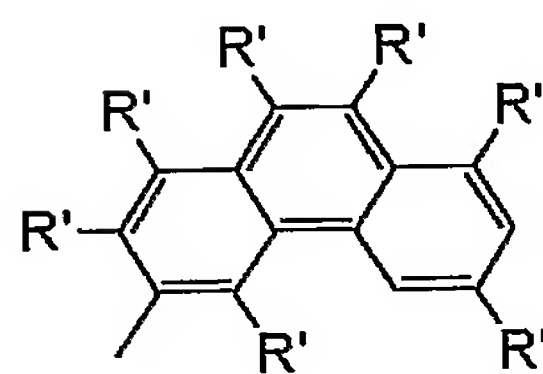
A44



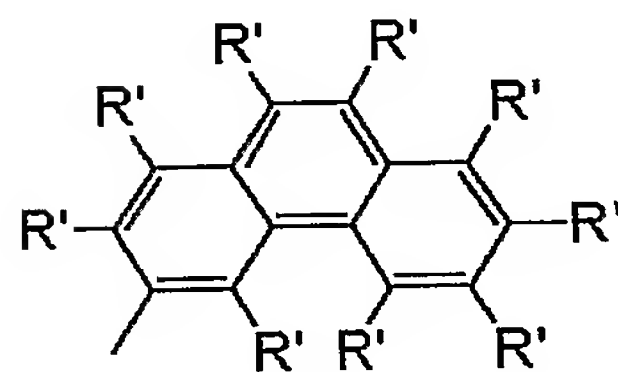
A45



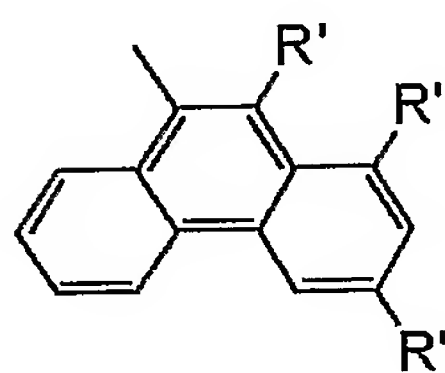
A46



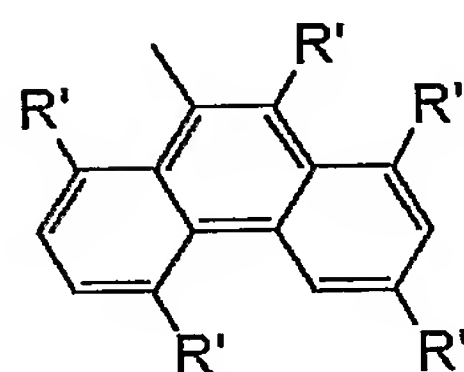
A47



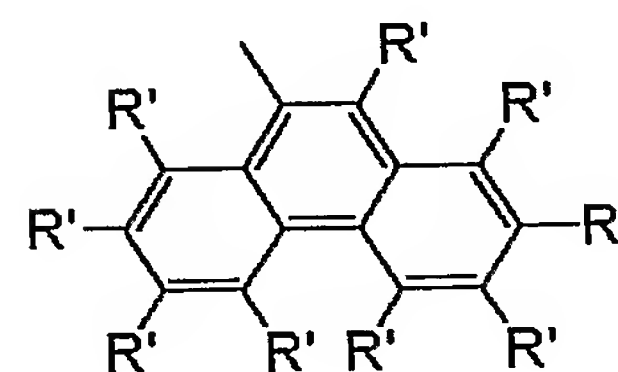
A48



A49

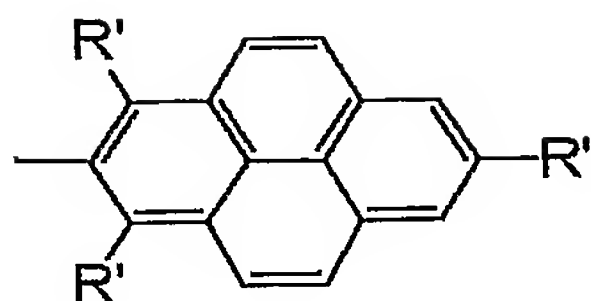


A50

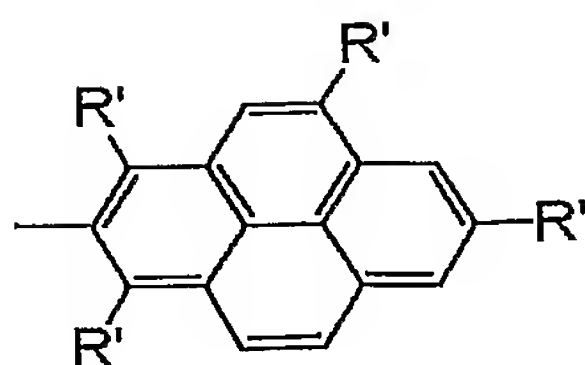


A51

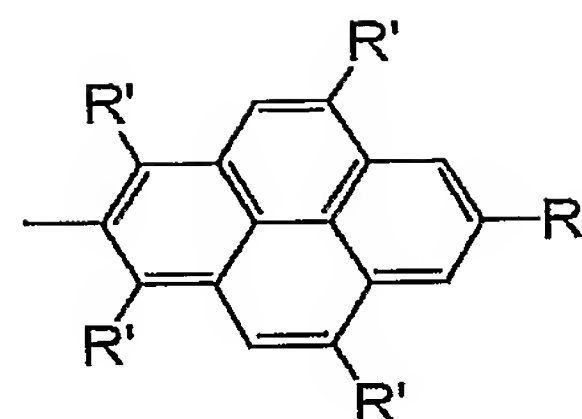
【0059】



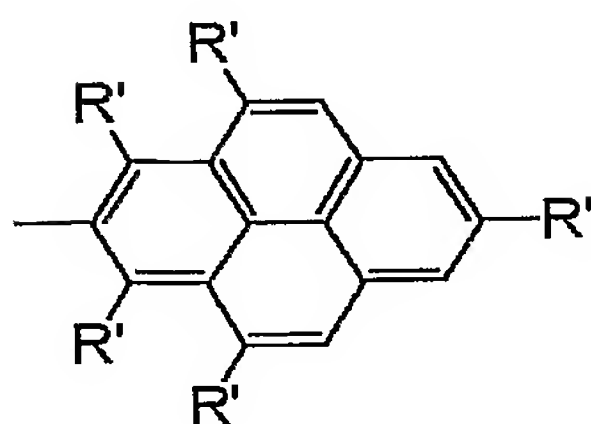
A52



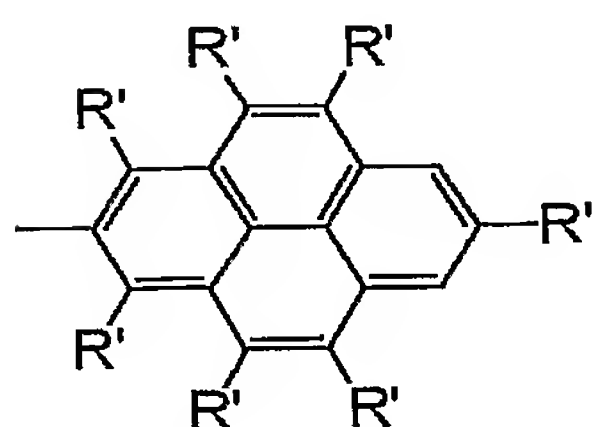
A53



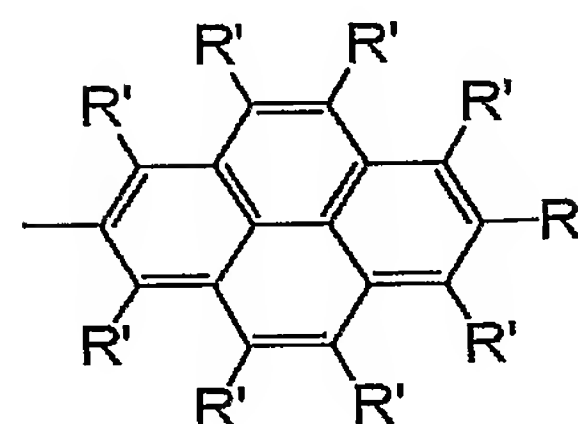
A54



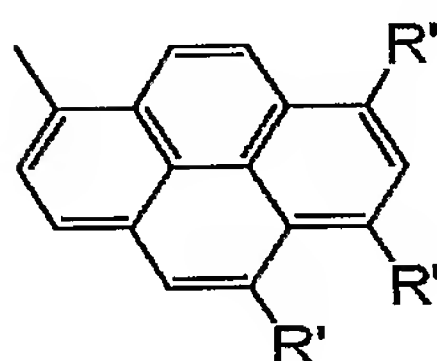
A55



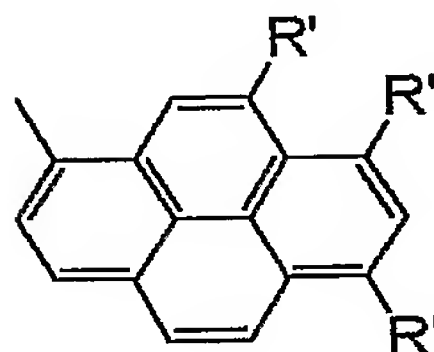
A56



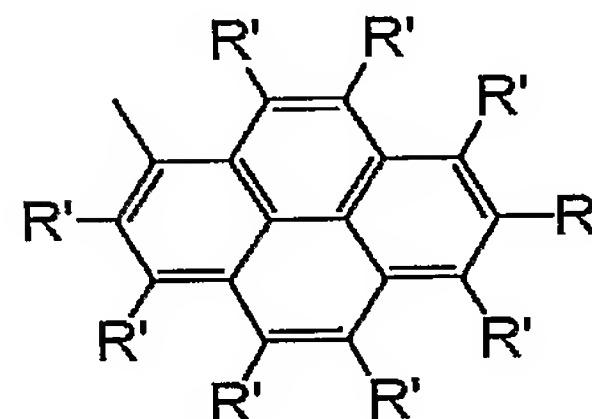
A57



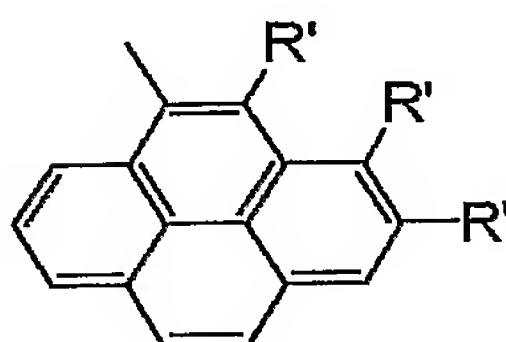
A58



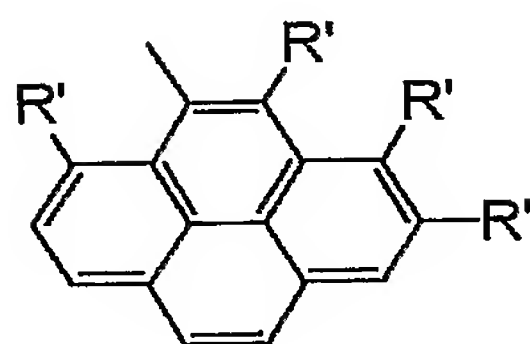
A59



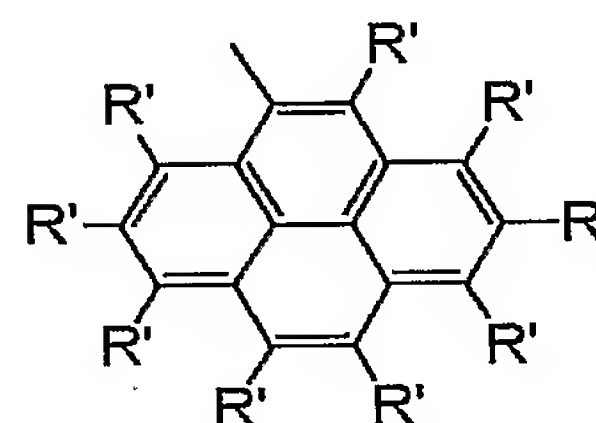
A60



A61



A62



A63

などが挙げられる。式中R'は、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を示す。

#### 【0060】

また上記複素環基(B)における置換基として、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基は前記と同じ意味を表す。

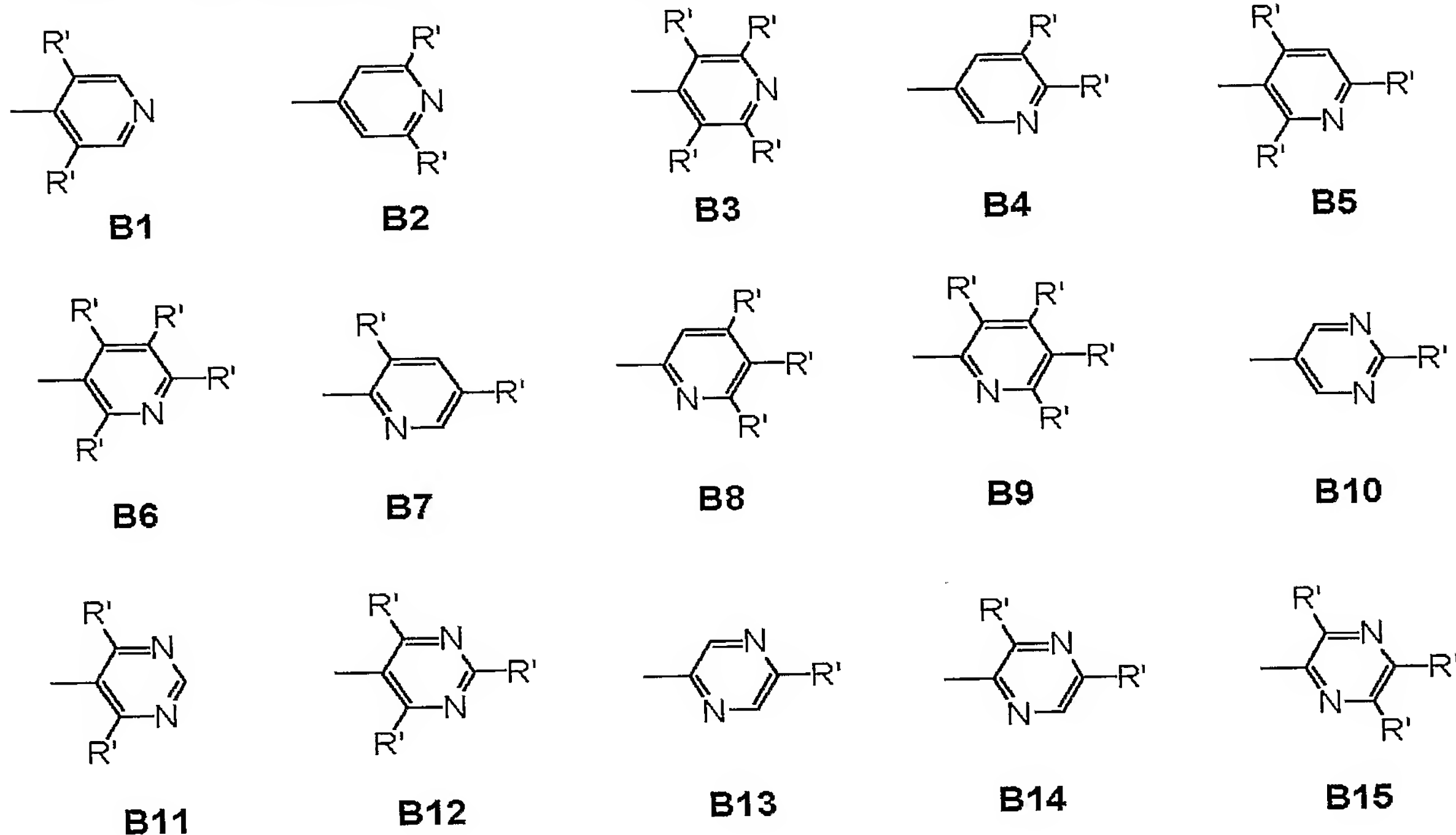
#### 【0061】

中でも、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、置換アミノ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基が

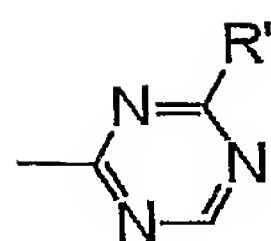
好ましく、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリールチオ基、置換シリル基、置換シリルオキシ基である。さらに好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アリールチオ基である。

**【0062】**

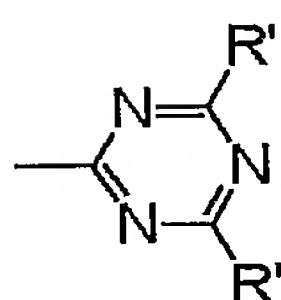
上記の1価の複素環基 (B) の具体例としては、

**【0063】**

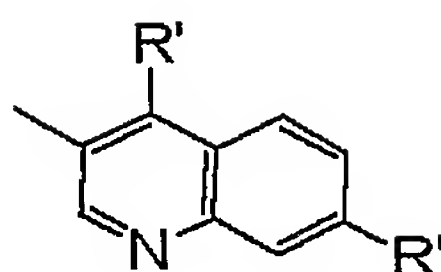




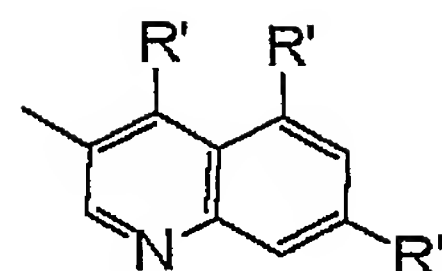
B16



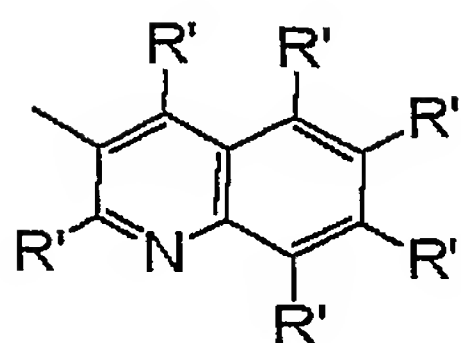
B17



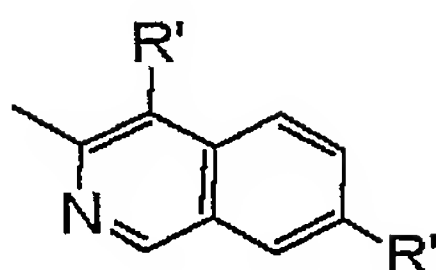
B18



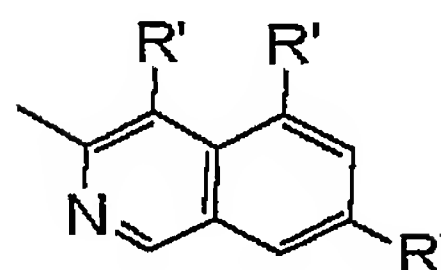
B19



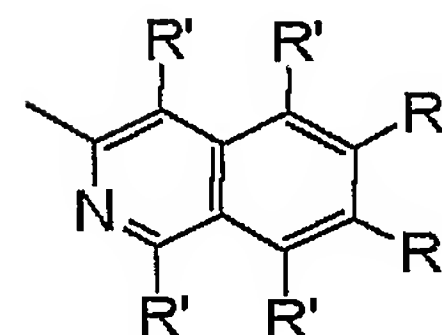
B20



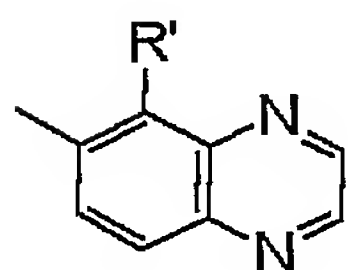
B21



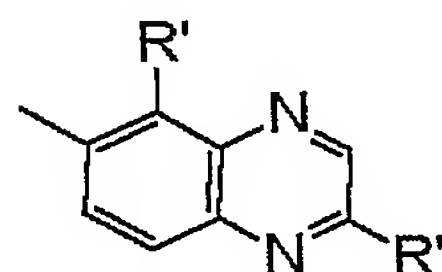
B22



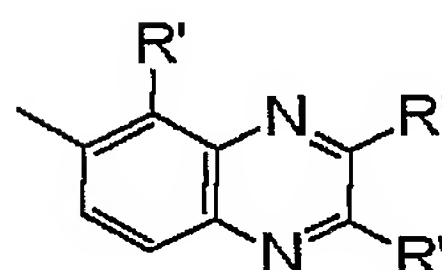
B23



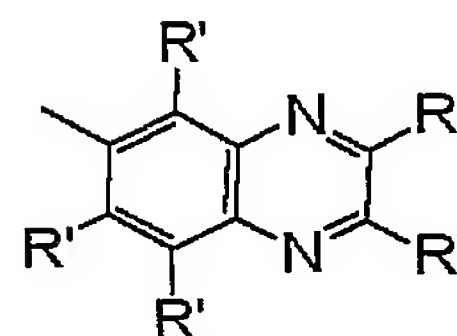
B24



B25



B25



B26

などが挙げられる。式中 R' は、前記と同じ基を示す。

#### 【0064】

上記式 (1) において、E は、好ましくは、上記アリール基 (A) であり、より好ましくはアリール基 (A) であって、該アリール基は、その芳香環上に 3 個以上の置換基を有しており、

かつ該アリール基の結合手にアミノ基が結合し、該芳香環を構成するその他の炭素原子には水素以外の原子または基が結合していない (無置換の) アリールアミン化合物としたときに、

該アリールアミン化合物の最高占有分子軌道を、半経験的分子軌道法である AM1 法により求め、

該最高占有分子軌道の任意の一つを選び、上記アリールアミン化合物に於ける水素原子が結合した炭素原子のそれぞれに対応する原子軌道係数の 2 乗の和の値を計算し、

前記アリールアミン化合物に於ける上記の原子軌道係数の 2 乗の和の値が大きい炭素原子の順序に従い、順次、上記芳香環を構成する当該炭素原子に、

前記 3 個以上の置換基が結合している

ものである。

#### 【0065】

ここで該アリール基の結合手にアミノ基が結合し、該芳香環を構成するその他の炭素原子には水素以外の原子または基が結合していない (無置換の) アリールアミン化合物としたときに、

該アリールアミン化合物の最高占有分子軌道を、半経験的分子軌道法である AM1 法により求め、

該最高占有分子軌道の任意の一つを選び、上記アリールアミン化合物に於ける水素原子が結合した炭素原子のそれぞれに対応する原子軌道係数の 2 乗の和の値を計算し、

前記アリールアミン化合物に於ける上記の原子軌道係数の 2 乗の和の値が大きい炭素原子の順序に従い、順次、上記芳香環を構成する当該炭素原子を選ぶ方法を (C) とする。

## 【0066】

該炭素原子の最高占有分子軌道 (HOMO) の原子軌道係数の 2 乗の和の値 ( $\rho_m^{\text{HOMO}}$ ) は、半経験的分子軌道法である AM1 法 (Dewar, M. J. S. et al, J. Am. Chem. Soc., 107, 3902 (1985)) により下式に従って求めたものをいう。

## 【0067】

$$\rho_m^{\text{HOMO}} = \sum_u (C_{mu}^{\text{HOMO}})^2$$

## 【0068】

ここで、m は該炭素原子を表す記号、u は該炭素原子に対して AM1 法で考慮される原子軌道を表す記号である。また、 $C_{mu}^{\text{HOMO}}$  は該炭素原子の HOMO の u で表現される原子軌道係数を表す。

## 【0069】

また、原子軌道係数の 2 乗の和の値の比較は、有効数字 2 桁で行う。原子軌道係数の 2 乗の和の値が有効数字 2 桁で同じものが複数ある場合には、置換基を有する炭素原子としてどちらを選んでもよい。

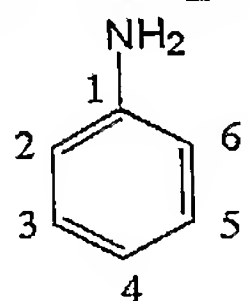
## 【0070】

ここで炭素原子に置換基を有するアリール基として、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基および 2-ピレニル基の場合について具体的に説明する。すなわち該アリール基の置換基をすべて水素原子に置換し、結合手にアミノ基を結合させたアミン化合物について、分子軌道計算プログラム、WinMOPAC 3.0 Professional (MOPAC 2000 V 1.3) を用い、AM1 法により構造最適化を行いながら計算した (キーワード: AM1 PRECISE EF VECTORS)。各アミン化合物の炭素原子位置番号を以下に示す。計算結果について表 1 に示す。

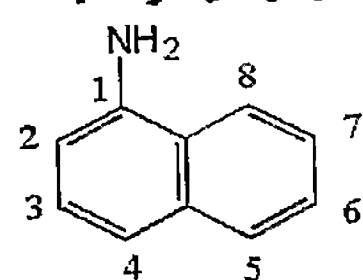
## 【0071】

アリール基の例および計算時に用いるそれぞれに対応するアミン化合物

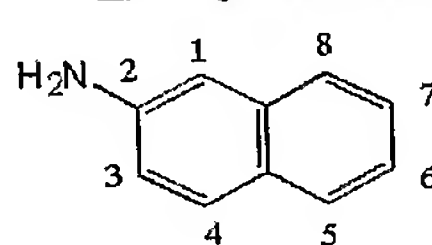
フェニル基



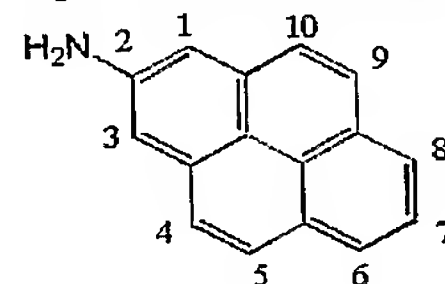
1-ナフチル基



2-ナフチル基



2-ピレニル基



## 【0072】

【表 1】

アリール基の種類	炭素原子位置番号	各炭素原子についての (原子軌道係数) <sup>2</sup> の 和 $\rho_m^{\text{HOMO}}$	置換基を有する 優先順位
フェニル基	2	0.146	2位
	3	0.024	4位
	4	0.239	1位
	5	0.024	4位
	6	0.146	2位
1-ナフチル基	2	0.175	2位
	3	0.042	6位
	4	0.224	1位
	5	0.079	3位
	6	0.023	7位
	7	0.059	5位
	8	0.060	4位
2-ナフチル基	1	0.246	1位
	3	0.012	6位
	4	0.055	4位
	5	0.050	5位
	6	0.120	2位
	7	0.001	7位
	8	0.092	3位
2-ピレニル基	1	0.106	1位
	3	0.106	1位
	4	0.013	6位
	5	0.050	4位
	6	0.007	8位
	7	0.069	3位
	8	0.007	8位
	9	0.050	4位
	10	0.013	6位

## 【0073】

表1の各炭素原子についての(原子軌道係数)<sup>2</sup>の和  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値を比較して、該  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値が大きいものから順に置換基を有する炭素原子とする。

例えばフェニル基の場合、該  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値が大きいものから順に炭素原子位置番号を並べると、 $4 > 2, 6 > 3, 5$ となる。(C)により選ばれた炭素原子に置換基を有するフェニル基は、置換基3個の場合には、炭素原子位置番号4、2および6に置換基を有するフェニル基である(前記例示A1)。置換基4個の場合には、炭素原子位置番号3と5の該  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値が同じなので、炭素原子位置番号4、2、6および3もしくは5に置換基を有するフェニル基(前記例示A3)である。置換基5個の場合には、炭素原子位置番号4、2、6、3および5に置換基を有するフェニル基(前記例示A5)である。

## 【0074】

さらに1-ナフチル基の場合、該  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値が大きいものから順に炭素原子位置番号を並べると、 $4 > 2 > 5 > 8 > 7 > 3 > 6$ となる。(C)により選ばれた炭素原子に置換基を有する1-ナフチル基は、置換基3個の場合には、炭素原子位置番号4、2および5に置換基を有する1-ナフチル基である(前記例示A14)。置換基4個以上の場合も、同様に該  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値が大きいものから順に炭素原子位置番号を選び、該炭素原子位置番号に置換基を有する1-ナフチル基である。

## 【0075】

また例えば2-ナフチル基の場合、該  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値が大きいものから順に炭素原子位置番号を並べると、 $1 > 6 > 8 > 4 > 5 > 3 > 7$ となる。(C)により選ばれた炭素原子に置換基を有する2-ナフチル基は、置換基3個の場合には、炭素原子位置番号1、6および8に置換基を有する2-ナフチル基である(前記例示A6)。置換基4個の場合には、

1、6、8 および 4 に置換基を有する 2-ナフチル基である（前記例示 A 10）。置換基 5 個以上の場合も、同様に該  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値が大きいものから順に炭素原子位置番号を選び、該炭素原子位置番号に置換基を有する 2-ナフチル基である。

#### 【0076】

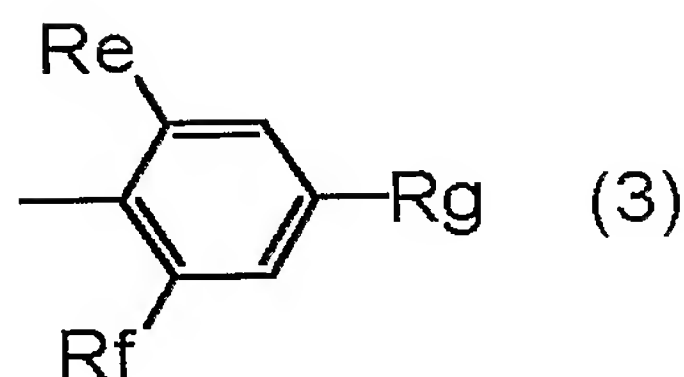
最後に 2-ピレニル基の場合、該  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値が大きいものから順に炭素原子位置番号を並べると、1, 3 > 7 > 5, 9 > 4, 10 > 6, 8 となる。（C）により選ばれた炭素原子に置換基を有する 2-ピレニル基は、置換基 3 個の場合には、炭素原子位置番号 1、3 および 7 に置換基を有する 2-ピレニル基である（前記例示 A 52）。置換基 4 個の場合には、炭素原子位置番号 5 と 9 の該  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値が同じなので、炭素原子位置番号 1、3、7 および 5 もしくは 9 に置換基を有する 2-ピレニル基（前記例示 A 53）である。置換基 5 個の場合には、炭素原子位置番号 1、3、7、5 および 9 に置換基を有する 2-ピレニル基（前記例示 A 54）である。置換基 6 個以上の場合も、同様に該  $\rho_m^{\text{HOMO}}$  の値が大きいものから順に炭素原子位置番号を選び、該炭素原子位置番号に置換基を有する 2-ピレニル基である。

#### 【0077】

上記式 (1) において、E としては、好ましくは、置換基を 3 個以上有するフェニル基、置換基を 3 個以上有するナフチル基、置換基を 3 個以上有するアントラセニル基であり、前記 (C) により選ばれた炭素原子に置換基を有するフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基がさらに好ましい。

#### 【0078】

上記式 (1) において、E として特に好ましくは、下記式 (3) である。



式中、Re、Rf および Rg は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1 価の複素環基またはハロゲン原子を表す。

#### 【0079】

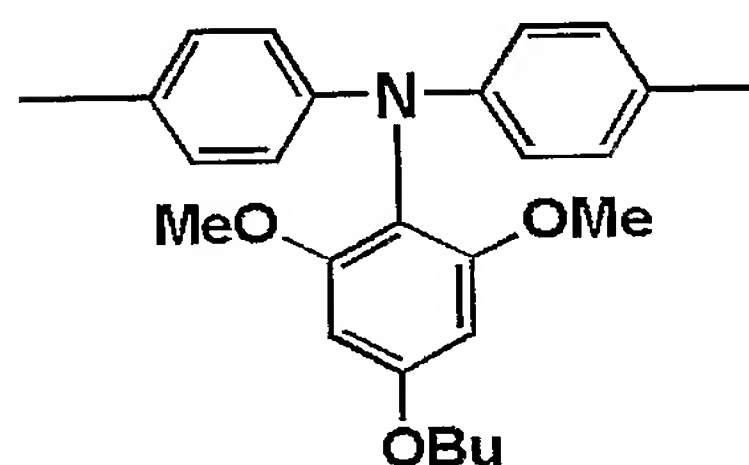
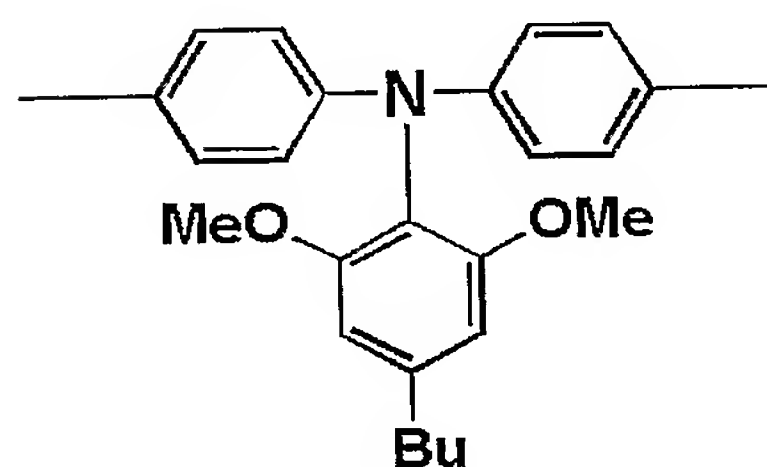
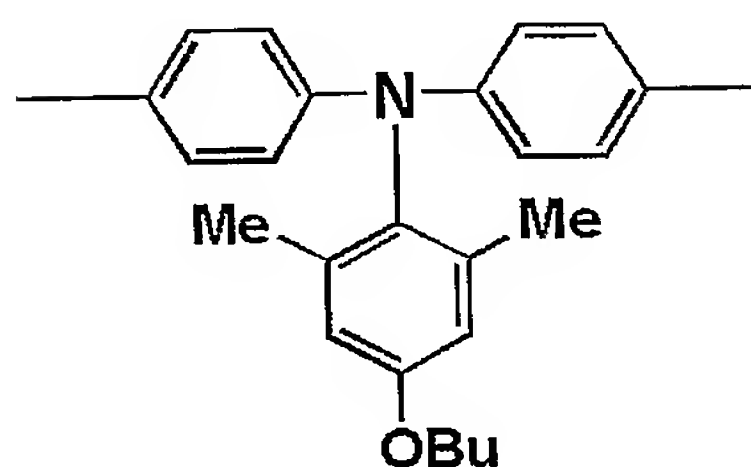
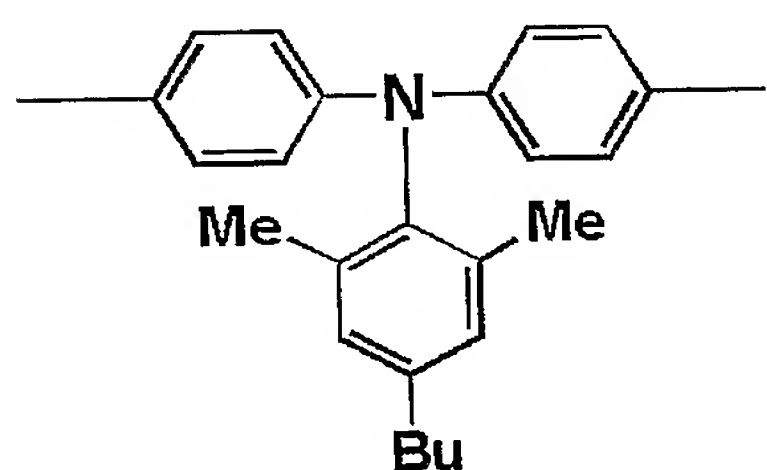
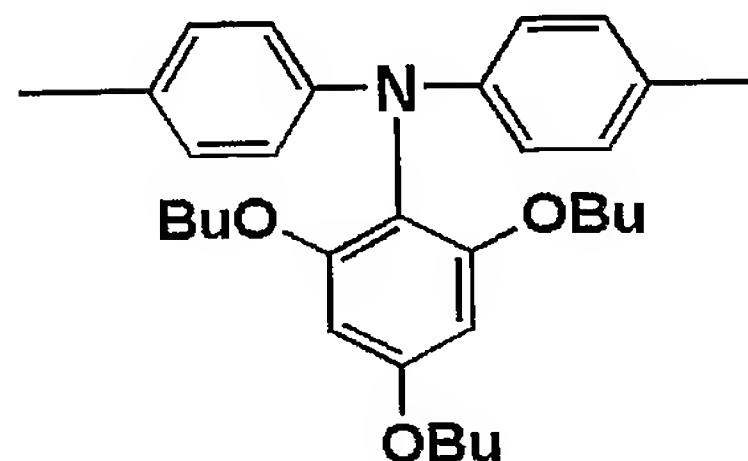
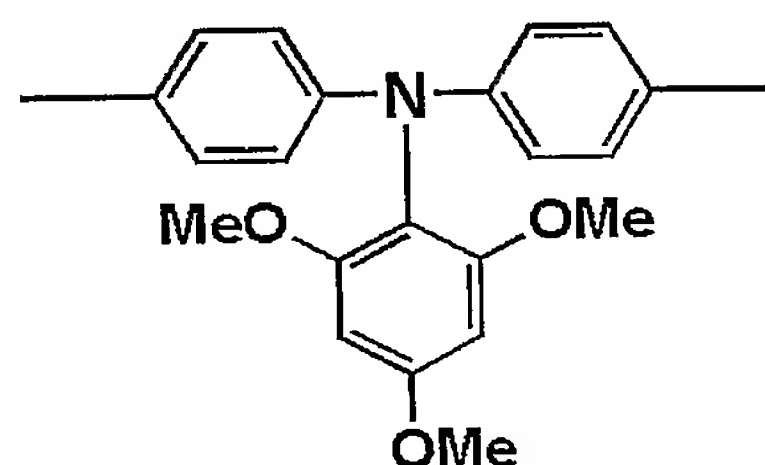
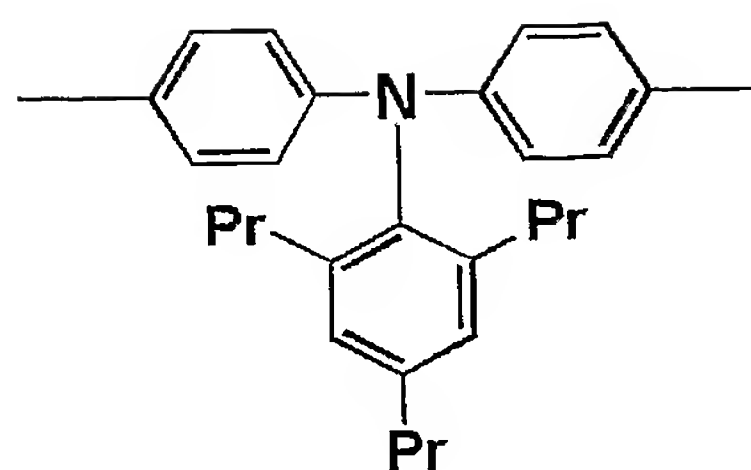
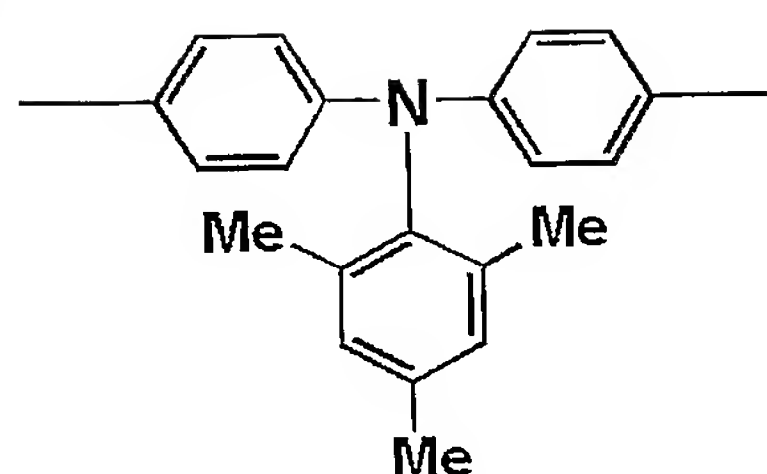
上記式 (1) において、E が上記式 (3) の場合に、式 (3) として好ましくは、Re および Rf がそれぞれ独立に、炭素数 3 以下のアルキル基、炭素数 3 以下のアルコキシ基、炭素数 3 以下のアルキルチオ基であり、かつ Rg が炭素数 3 ~ 20 のアルキル基、炭素数 3 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 のアルキルチオ基であるものである。

#### 【0080】

前記式 (1) で示される繰り返し単位の実例として、Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> がそれぞれ独立に無置換のフェニレン基であるものとしては、以下のものが挙げられる。

#### 【0081】





## 【0082】

上記式中、それぞれMeはメチル基を、Prは直鎖あるいは分岐していてもよいプロピル基を、Buは直鎖あるいは分岐していてもよいブチル基を、MeOはメトキシ基を、BuOは直鎖あるいは分岐していてもよいブチルオキシ基を示す。

## 【0083】

本発明の高分子化合物は上記(1)で示される繰り返し単位に加え、上記(2-1)および(2-2)から選ばれる1種以上の繰り返し単位を有する。

上記式(2-1)、(2-2)においてA環、B環、C環およびD環はそれぞれ独立に芳香環を示す。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、テトラセン環、ペンタセン環、ピレン環、フェナントレン環等の芳香族炭化水素環；ピリジン環、ビピリジン環、フェナントロリン環、キノリン環、イソキノリン環、チオフェン環、フラン環、ピロール環などの複素芳香環が挙げられる。ここでA環、B環、C環およびD環の芳香環の種類は、同一でも異なってもよい。

また、A環、B環、C環およびD環が芳香族炭化水素環であるものが好ましい。

## 【0084】

A環、B環、C環およびD環はそれぞれ独立に置換基を有していてもよく、その置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、ハロゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イミノ基、アミド基、酸イミド基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基およびシアノ基が挙げら



れる。

#### 【0085】

上記式 (2-1) において X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-B(R_1)-$ 、 $-Si(R_2)(R_3)-$ 、 $-P(R_4)-$  および  $-PR_5(=O)-$ 、 $-C(R_6)(R_7)-$ 、または  $-N(R_8)-$  を表す。

#### 【0086】

ここで  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  は、それぞれ独立にアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基またはハロゲン原子を表す。

#### 【0087】

$R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  および  $R_8$  におけるアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルキルチオ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、アミノ基、置換アミノ基、シリル基、置換シリル基、シリルオキシ基、置換シリルオキシ基、1価の複素環基およびハロゲン原子の場合の具体例としては、上記 R で示したものと同一ものが例示される。

#### 【0088】

上記式 (2-2) において Y は、 $-CR_9=CR_{10}-$  または  $-C\equiv C-$  を表す。

#### 【0089】

ここで  $R_9$  および  $R_{10}$  は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基を示す。

#### 【0090】

$R_9$  および  $R_{10}$  におけるアルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基の場合の具体例としては、上記 R で示したものと同一ものが例示される。

#### 【0091】

上記式 (2-2) において、Y が  $-CH=CH-$  である場合が好ましい。

#### 【0092】

本発明の高分子化合物は上記式 (2-1) および式 (2-2) で示される繰り返し単位から選ばれる少なくとも 1 種類の繰り返し単位を含むが、好ましくは、上記式 (2-1) から選ばれる 1 種以上の繰り返し単位を含む場合である。

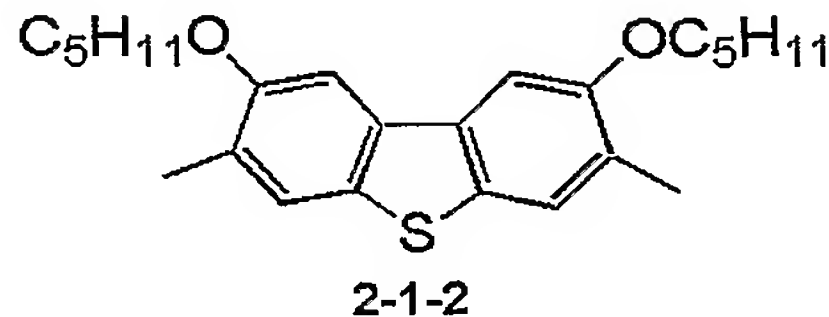
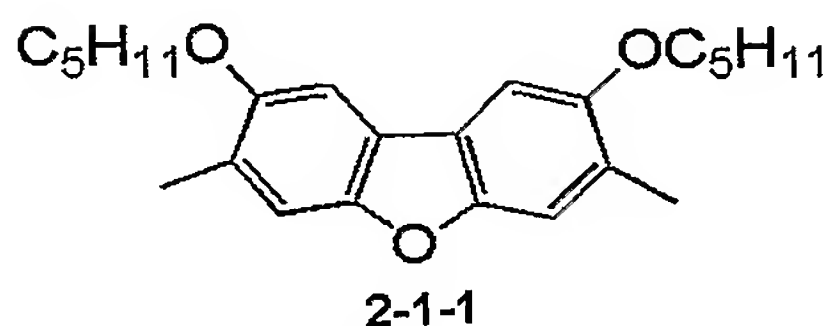
#### 【0093】

さらに式 (2-1) において、X が  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_6)(R_7)-$  である場合より好ましい。

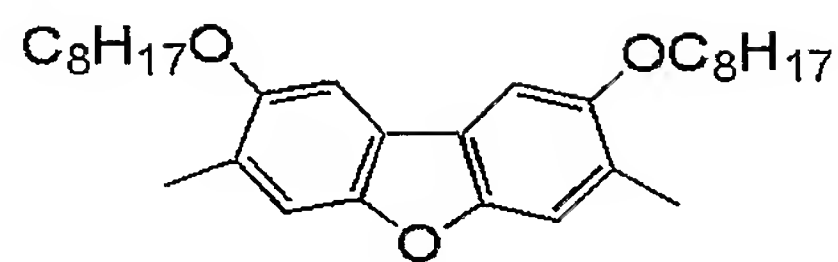
#### 【0094】

上記式 (2-1) で示される繰り返し単位の具体例として、A 環および B 環が芳香族炭化水素環、X が  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(R_6)(R_7)-$  から選ばれる 2 価の基であるものとしては、以下のものが挙げられる。

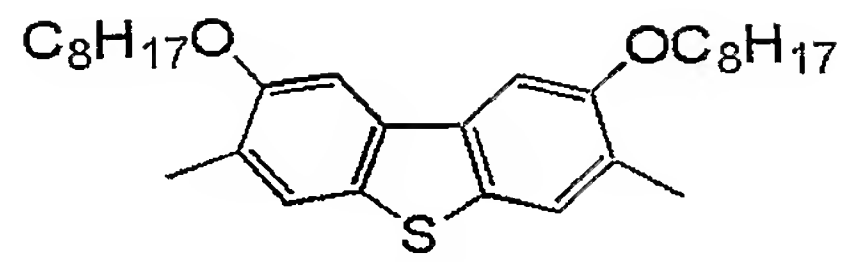
#### 【0095】



#### 【0096】

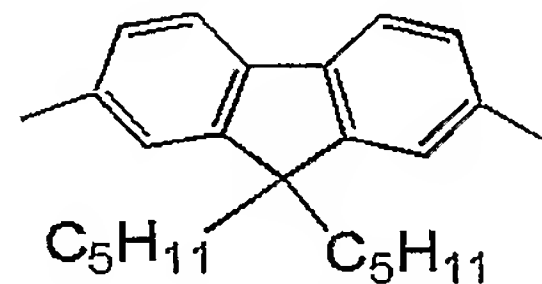


2-1-3

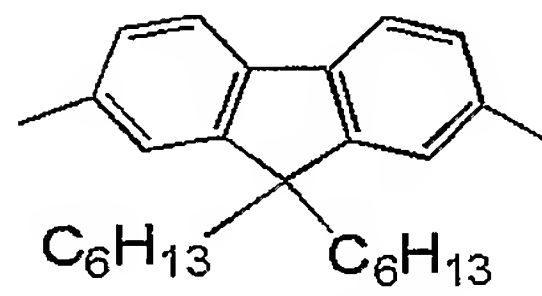


2-1-4

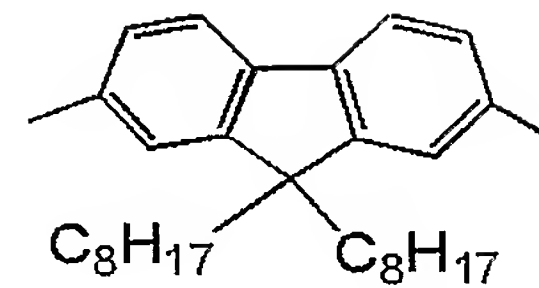
【0097】



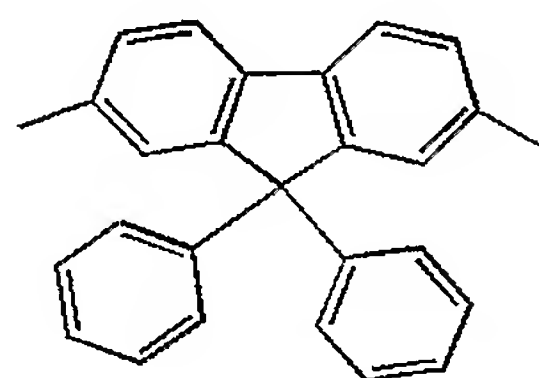
2-1-5



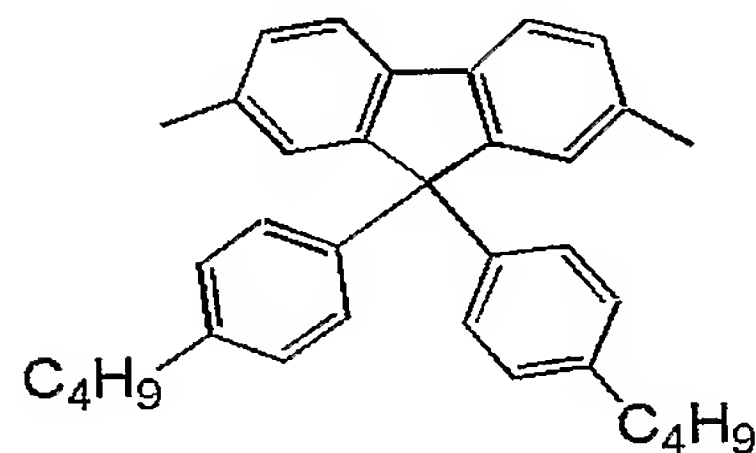
2-1-6



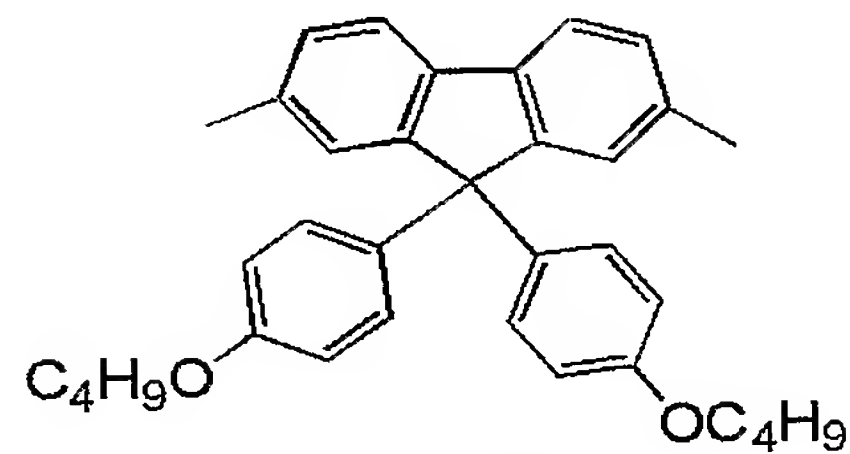
2-1-7



2-1-8

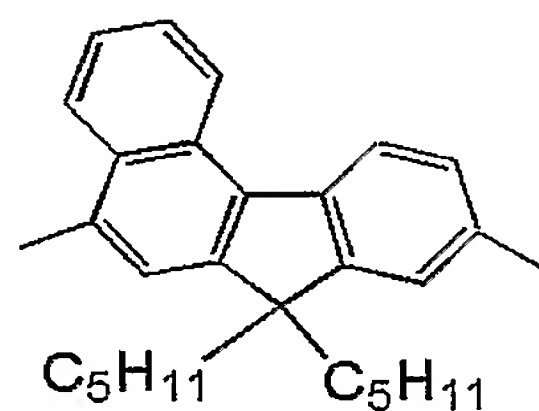


2-1-9

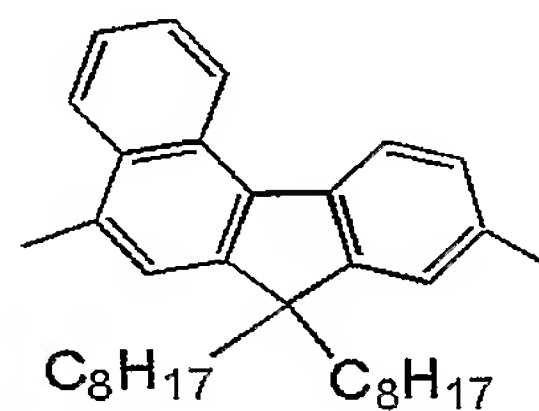


2-1-10

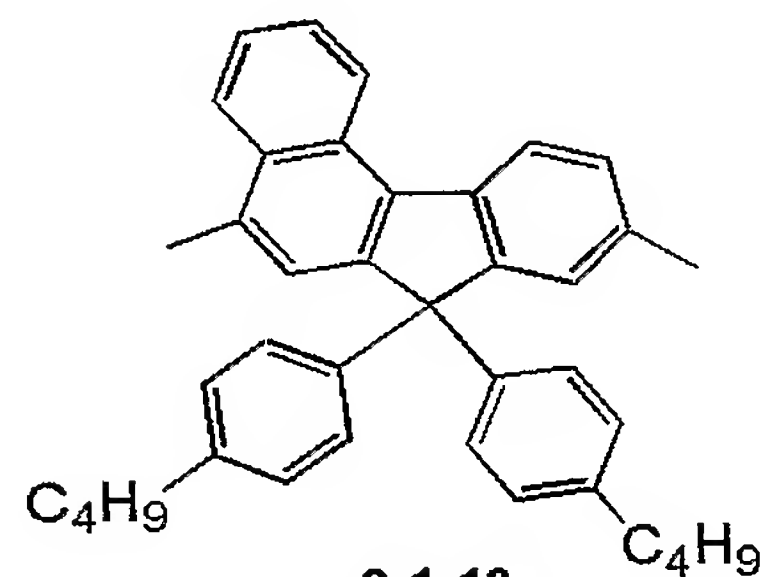
【0098】



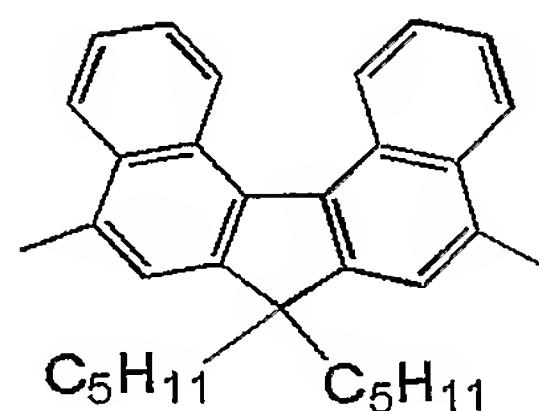
2-1-11



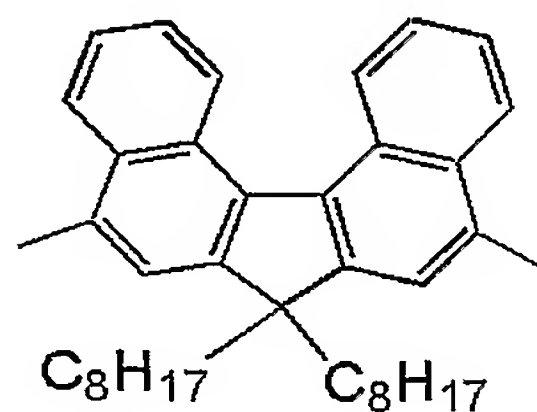
2-1-12



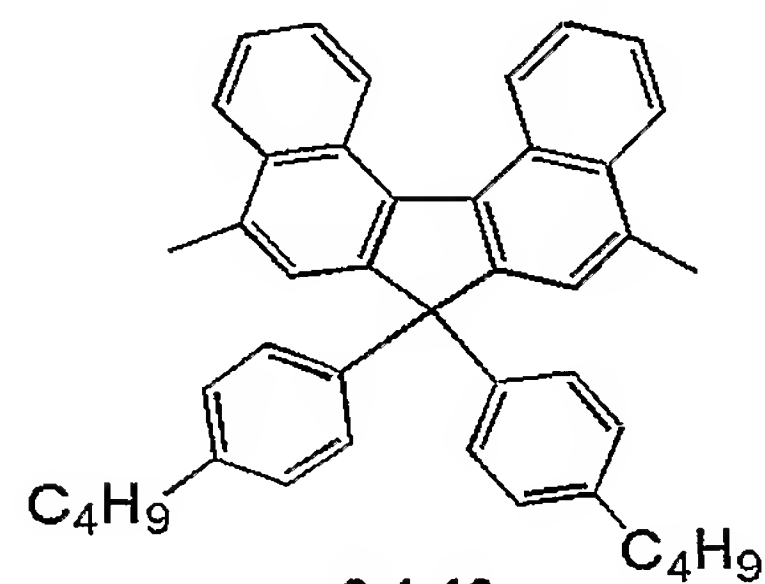
2-1-13



2-1-14



2-1-15



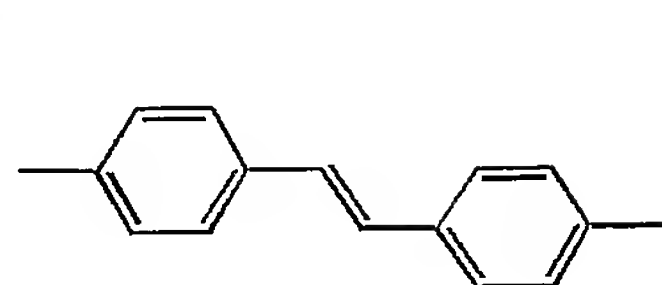
2-1-16

【0099】

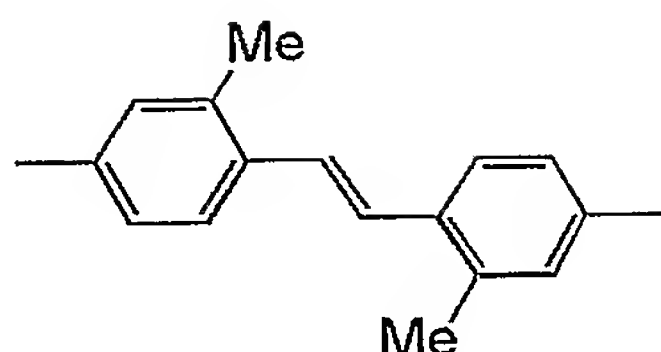
中でも、耐熱性の観点から上記式 (2-1-8)、(2-1-9)、(2-1-10)、(2-1-11)、(2-1-12)、(2-1-13)、(2-1-14)、(2-1-15)、(2-1-16) である場合が特に好ましい。

【0100】

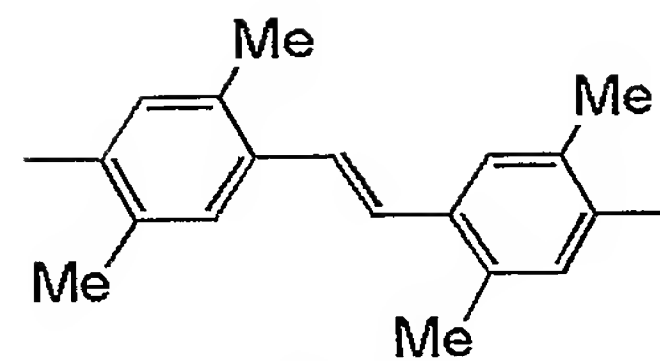
上記式 (2-2) で示される繰り返し単位の実例として、C環およびD環が芳香族炭化水素環、Yが $-CH=CH-$ であるものとしては、以下のものが挙げられる。



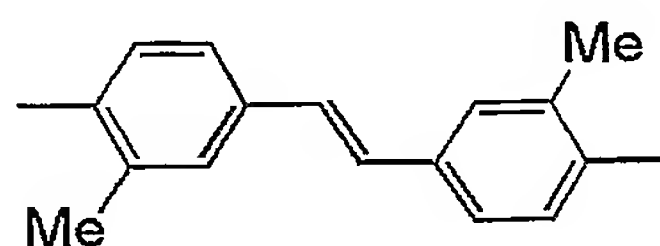
2-2-1



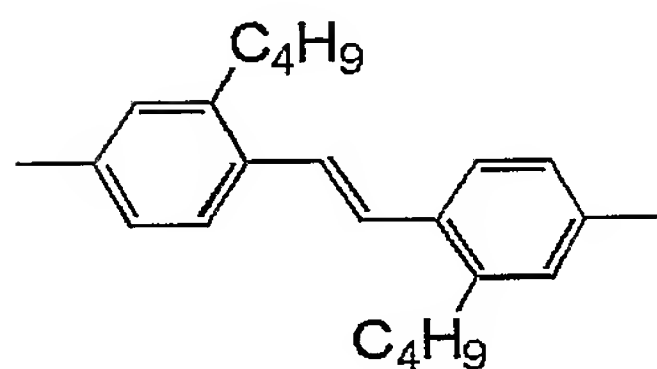
2-2-2



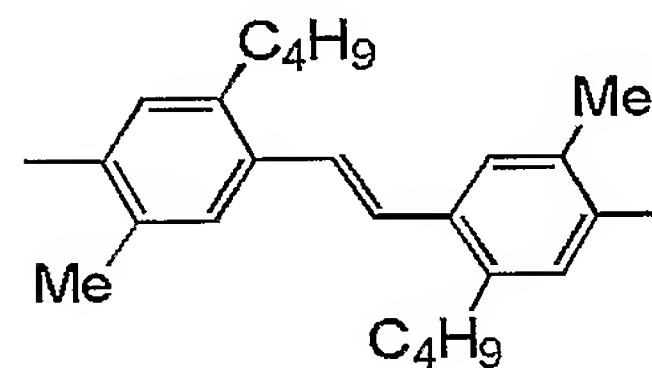
2-2-3



2-2-4



2-2-5



2-2-6

## 【0101】

本発明の高分子化合物が有する全繰返し単位の実数(モル数)の合計 (M) に対する上記式 (1) で示される繰返し単位の実数 (M1) の比 (M1/M) を x、全繰返し単位の実数の合計に対する上記式 (2-1) および式 (2-2) で示される繰返し単位の実数の合計 (M2) の比 (M2/M) を y とした場合に、 $0.01 \leq x + y \leq 1$  であることが好ましくより好ましくは  $0.1 \leq x + y \leq 1$  で表される範囲である。

## 【0102】

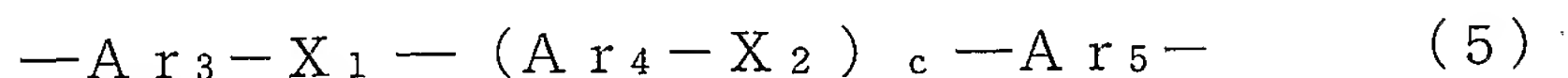
また、式 (1) で示される繰返し単位の量と、式 (2-1) および (2-2) で示される繰返し単位から選ばれる繰返し単位の量の合計量に対する、式 (1) で示される繰返し単位の比  $x / (x + y)$  は、 $0.01 \leq x / (x + y) \leq 0.99$  が好ましく、発光効率という観点からより好ましくは  $0.05 \leq x / (x + y) \leq 0.60$  であり、耐熱性という観点からは、より好ましくは  $0.30 \leq x / (x + y) \leq 0.95$  であり、特に好ましくは  $0.40 \leq x / (x + y) \leq 0.90$  である。

## 【0103】

本発明の高分子化合物は、式 (1) および式 (2-1)、(2-2) で示される繰返し単位以外の繰返し単位を含んでいてもよい。

## 【0104】

本発明の高分子化合物が含むことができる、式 (1) および式 (2-1)、(2-2) で示される繰返し単位以外の繰返し単位としては、下記式 (4)、式 (5)、式 (6) または式 (7) で示される繰返し単位が好ましい。



上記式において、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$  および  $Ar_5$  はそれぞれ独立にアリーレン基、2価の複素環基または金属錯体構造を有する2価の基を示す。 $X_1$  は、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R_{11})-$ 、または  $-(SiR_{12}R_{13})_d-$  を示す。 $X_2$  は  $-CR_{21}=CR_{31}-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $-N(R_{11})-$ 、または  $-(SiR_{12}R_{13})_d-$  を示す。 $R_{21}$  および  $R_{31}$  は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基、1価の複素環基、カルボキシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を示す。 $R_{11}$ 、 $R_{12}$  および  $R_{13}$  は、それぞれ独立に水素原子、ア

ルキル基、アリール基、1価の複素環基またはアリールアルキル基を表す。cは0～2の整数を表す。dは1～12の整数を表す。Ar<sub>4</sub>、X<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>21</sub>およびR<sub>31</sub>がそれぞれ複数存在する場合、それらは同一であっても異なってもよい。

## 【0105】

ここでアリーレン基、2価の複素環基は、前記と同じ意味を表す。

## 【0106】

金属錯体構造を有する2価の基とは、金属錯体の有機配位子から水素原子を2個除いた残りの2価の基をいう。

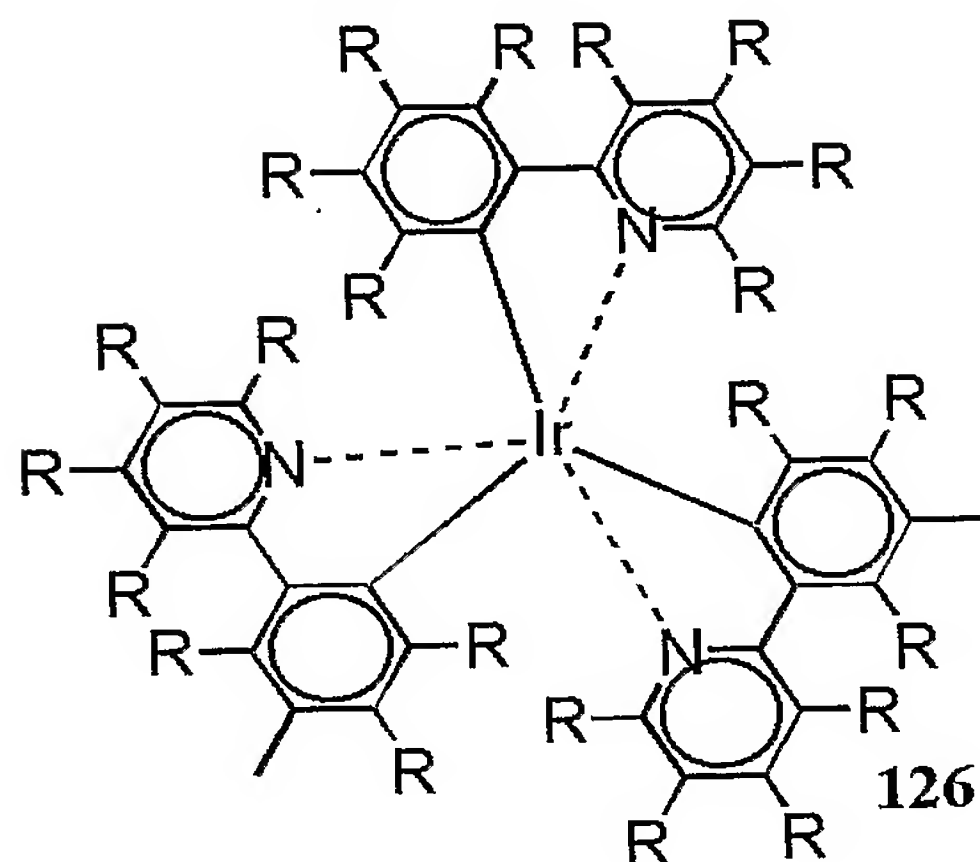
金属錯体中の有機配位子の炭素数は、通常4～60程度である。有機配位子としては、例えば、8-キノリノールおよびその誘導体、ベンゾキノリノールおよびその誘導体、2-フェニル-ピリジンおよびその誘導体、2-フェニル-ベンゾチアゾールおよびその誘導体、2-フェニル-ベンゾキサゾールおよびその誘導体、ポルフィリンおよびその誘導体などが挙げられる。

有機配位子を有する金属錯体の中心金属としては、例えば、アルミニウム、亜鉛、ベリリウム、イリジウム、白金、金、ユーロピウム、テルビウムなどが挙げられる。有機配位子を有する金属錯体としては、低分子の蛍光材料、燐光材料として公知のもの、いわゆる三重項発光錯体などが挙げられる。

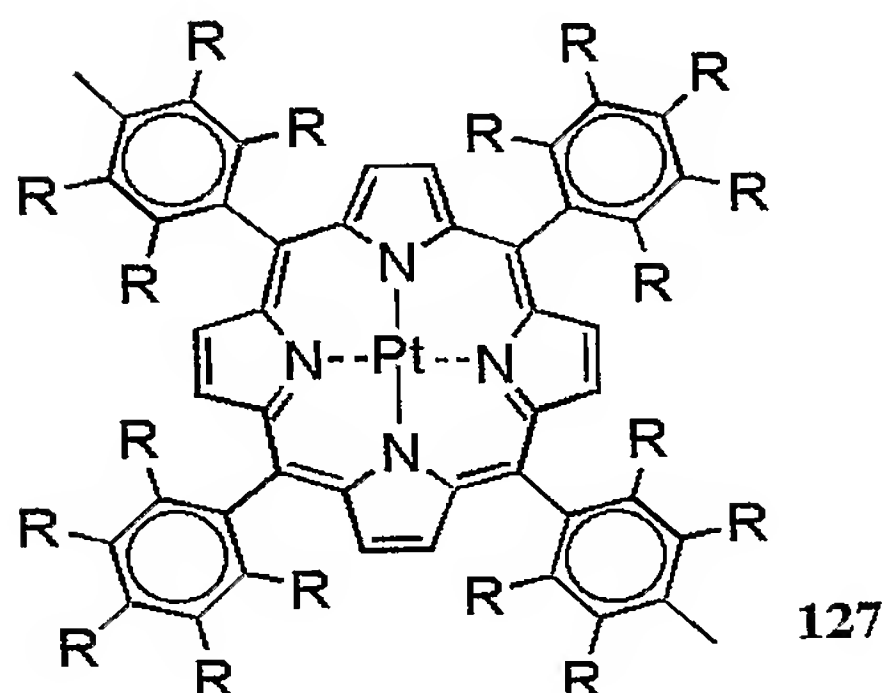
## 【0107】

金属錯体構造を有する2価の基としては、例えば、以下の(126～132)が例示される。

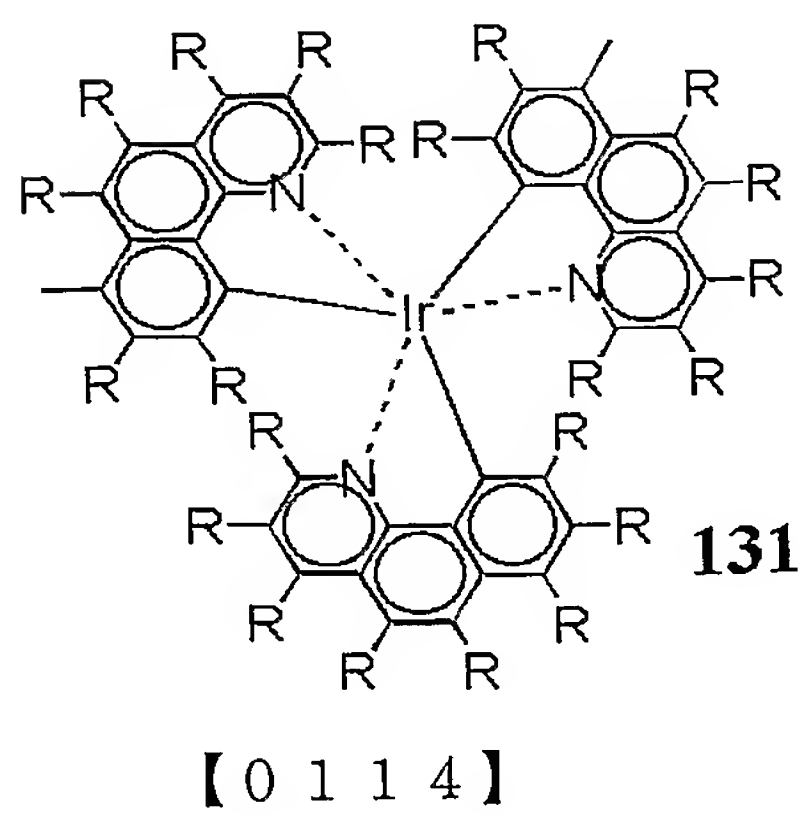
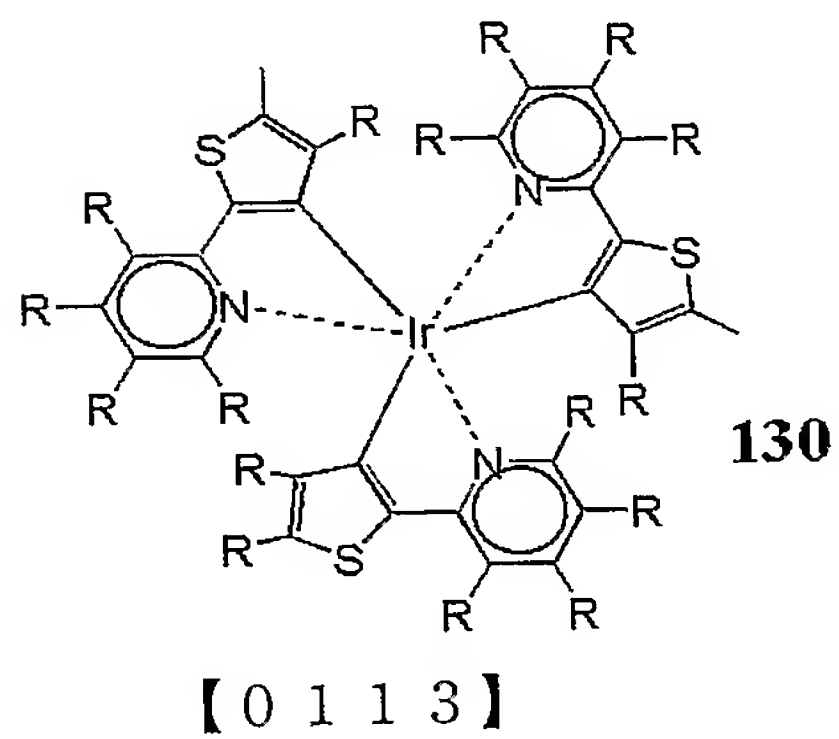
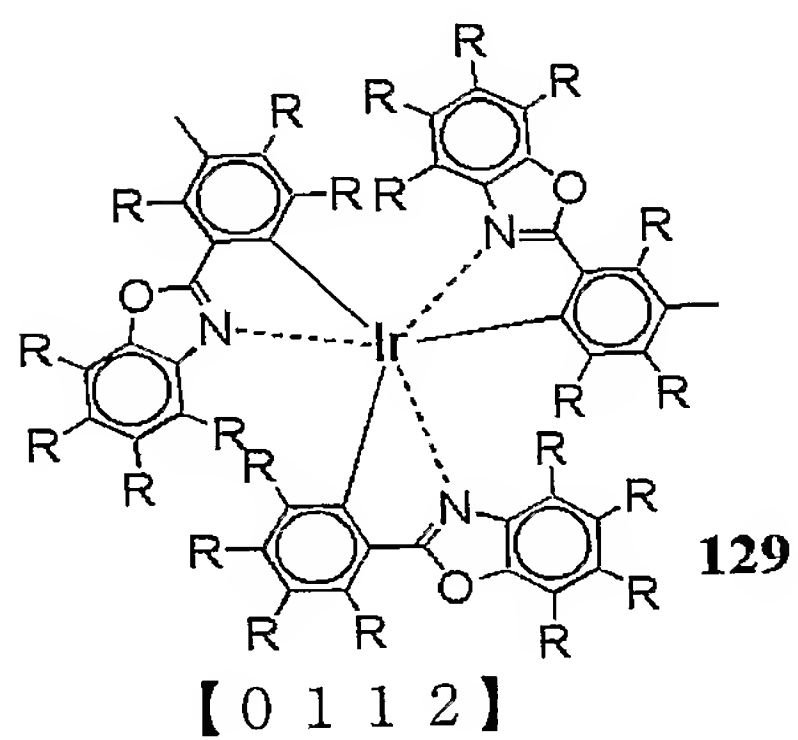
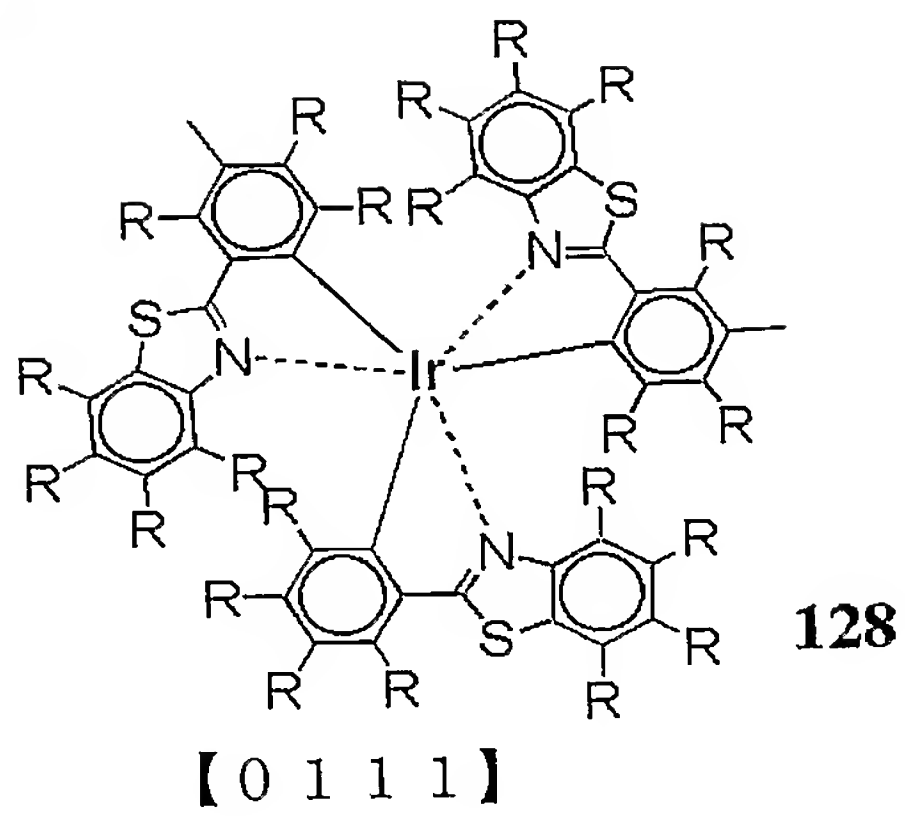
## 【0108】



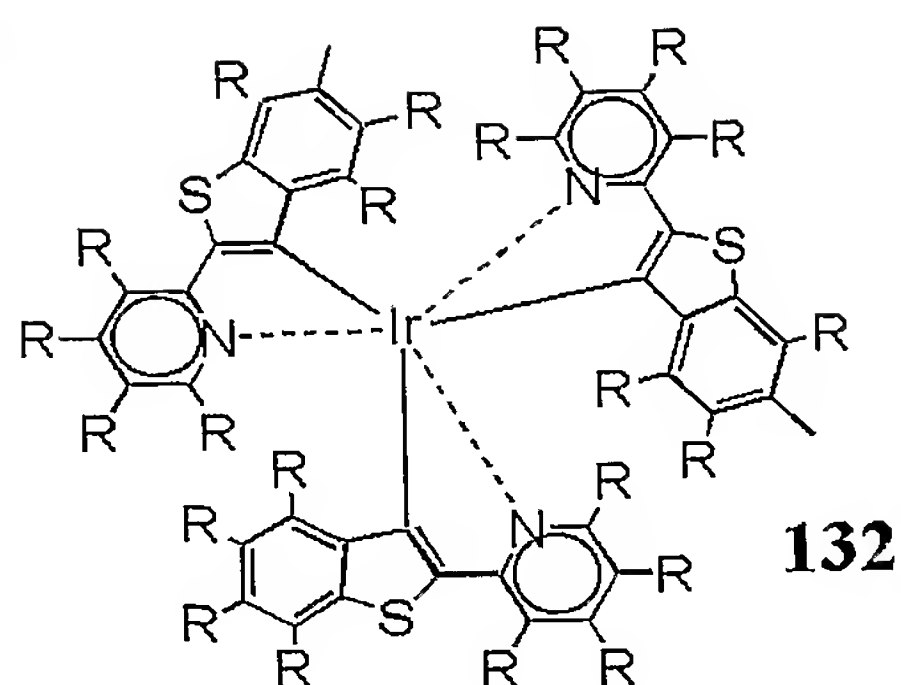
## 【0109】



## 【0110】







式中、Rは前記式1～125のそれと同じ意味を表す

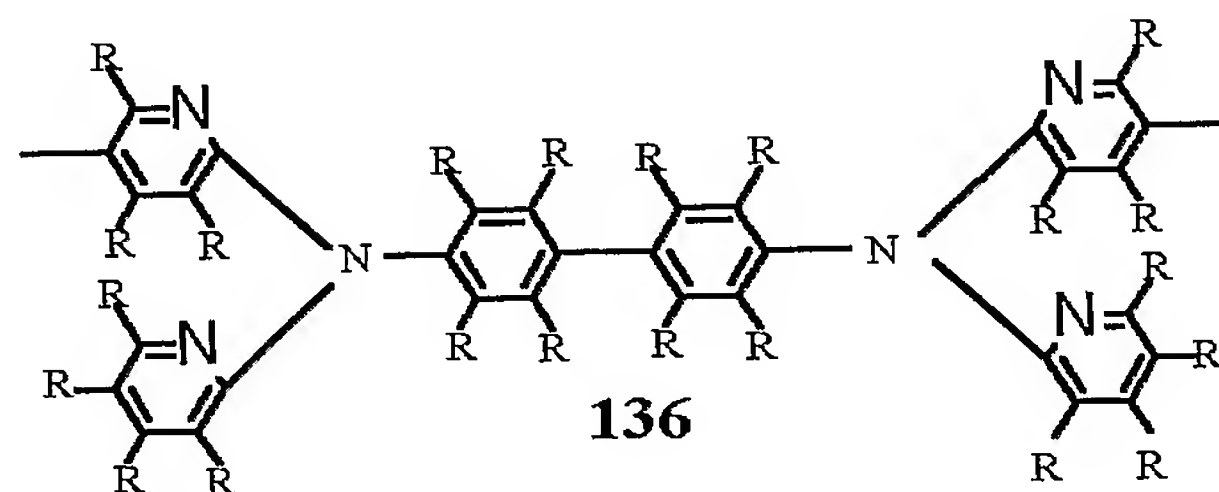
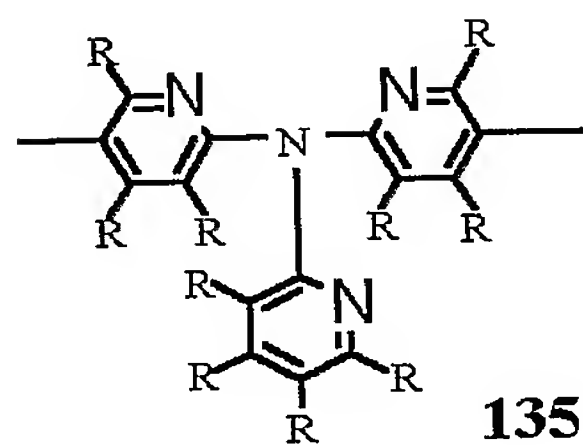
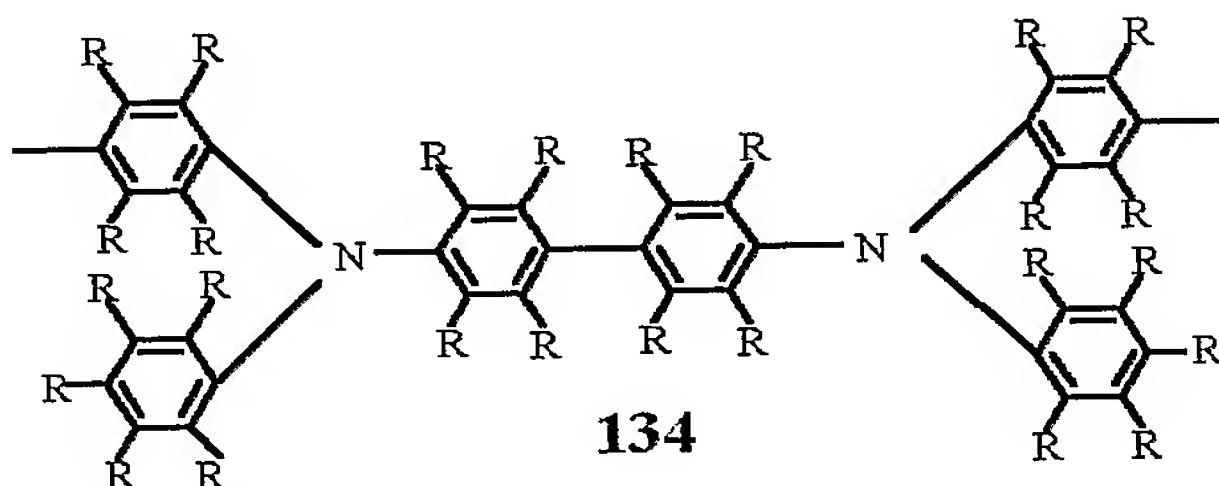
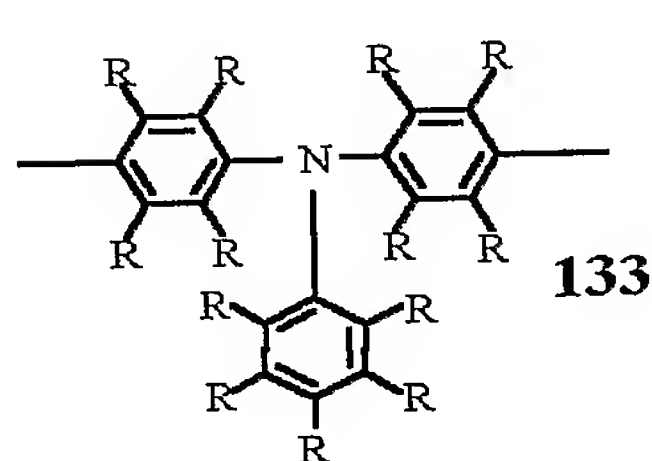
**【0115】**

本発明の高分子化合物が含むことができる、式(1)および式(2-1)、(2-2)で示される繰り返し単位以外繰り返し単位の中では、上記式(4)、式(5)で示される繰り返し単位が好ましい。

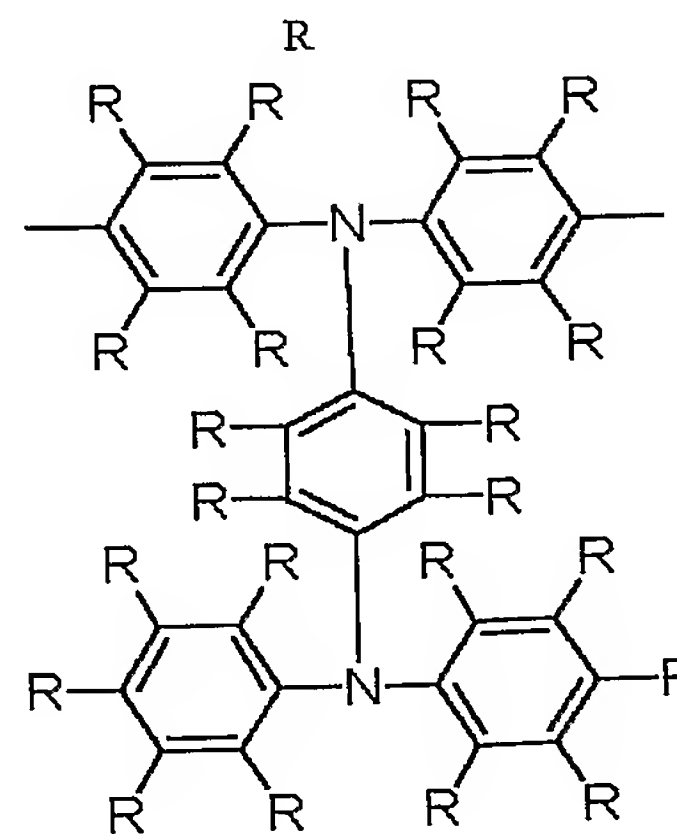
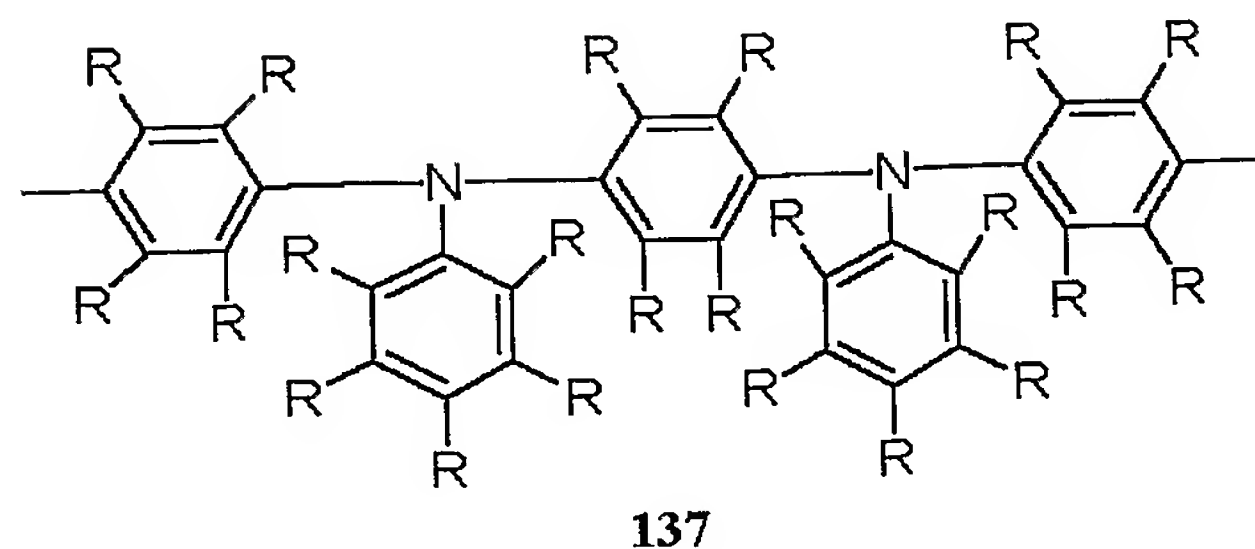
**【0116】**

上記式(5)で示される繰り返し単位的具体例としては、下図(式133～140)が挙げられる。

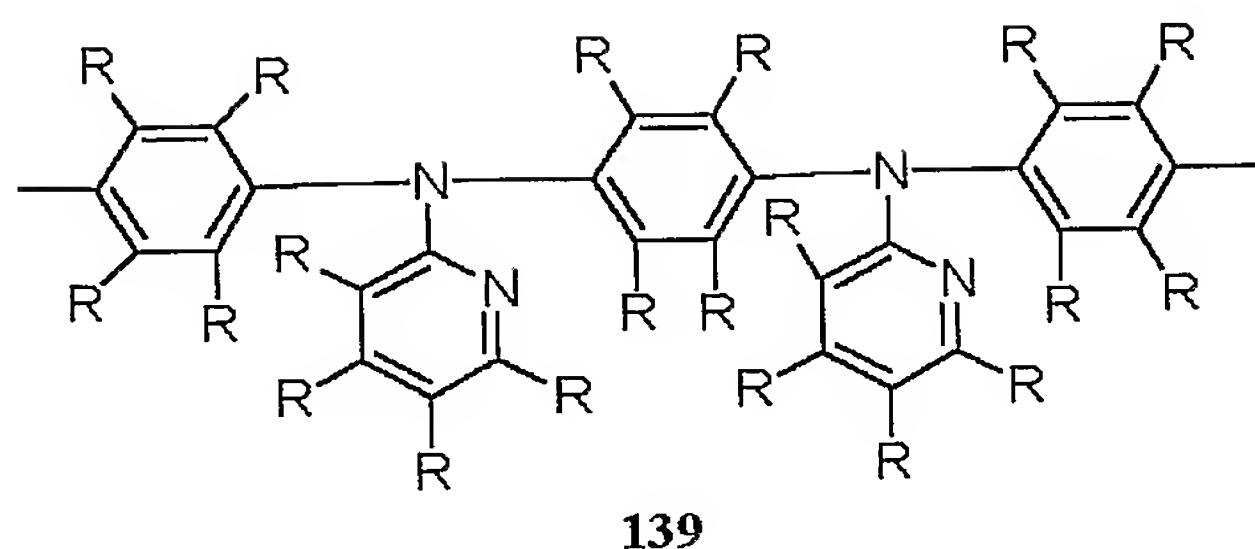
**【0117】**



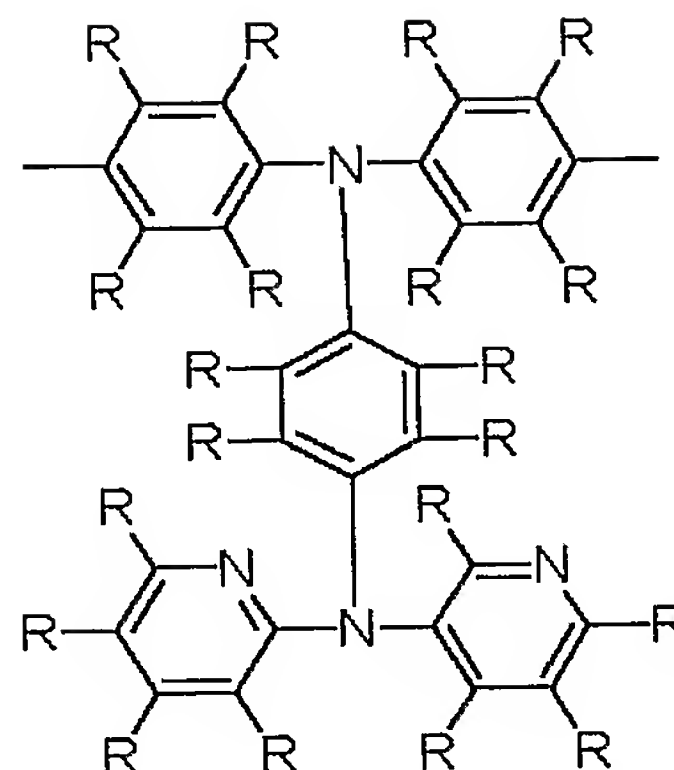
**【0118】**



## 【0119】



139

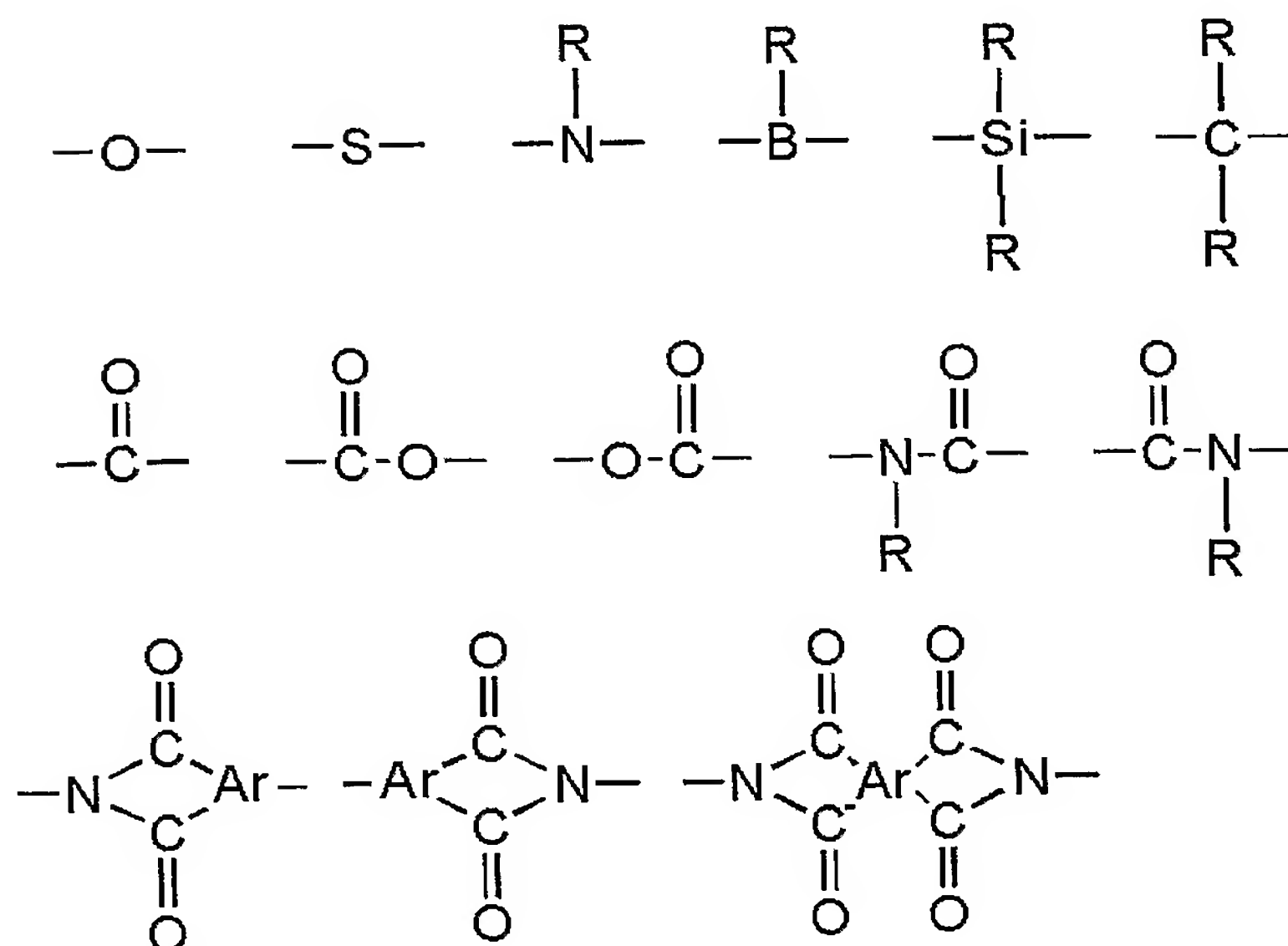


140

上記式において R は、前記式 1 ~ 132 のそれと同じ意味を表す。

## 【0120】

なお、本発明の高分子化合物は、発光特性や電荷輸送特性を損なわない範囲で、式 (1)、式 (2-1)、式 (2-2)、式 (4)、式 (5)、式 (6) または式 (7) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を含んでいてもよい。また、繰り返し単位が、非共役の単位で連結されていてもよいし、繰り返し単位にそれらの非共役部分が含まれていてもよい。非共役の単位としては、以下に示すもの、および以下に示すもののうち 2 つ以上を組み合わせるものなどが例示される。ここで、R は前記のものと同じ置換基から選ばれる基であり、Ar は炭素数 6 ~ 60 個の炭化水素基を示す。



## 【0121】

本発明の高分子化合物は、ランダム、ブロックまたはグラフト共重合体であってもよいし、それらの中間的な構造を有する高分子、例えばブロック性を帯びたランダム共重合体であってもよい。蛍光またはりん光の量子収率の高い発光材料(高分子量の発光材料)を得る観点からは完全なランダム共重合体よりブロック性を帯びたランダム共重合体やブロックまたはグラフト共重合体が好ましい。本発明の高分子化合物には、主鎖に枝分かれが

あり、末端部が3つ以上ある場合やデンドリマーも含まれる。

【0122】

また、本発明の高分子化合物の末端基は、重合活性基がそのまま残っていると、素子にしたときの発光特性や寿命が低下する可能性があるため、安定な基で保護されていてよい。主鎖の共役構造と連続した共役結合を有しているものが好ましく、例えば、炭素—炭素結合を介してアリール基または複素環基と結合している構造が例示される。具体的には、特開平9-45478号公報の化10に記載の置換基等が例示される。

【0123】

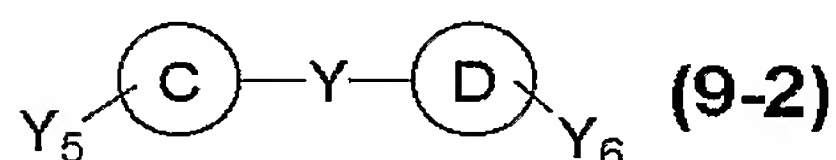
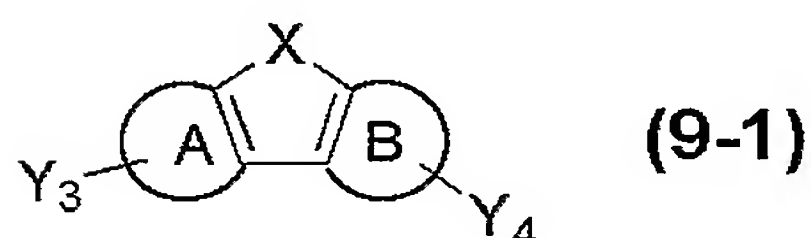
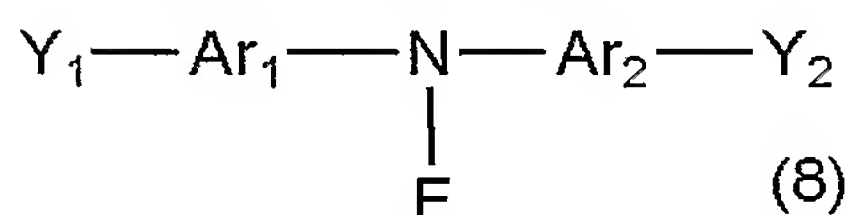
本発明における高分子化合物のポリスチレン換算の数平均分子量は通常  $10^3 \sim 10^8$  程度であり、好ましくは  $10^4 \sim 10^6$  である。

【0124】

本発明の高分子化合物に対する良溶媒としては、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどが例示される。高分子化合物の構造や分子量にもよるが、通常は本発明の高分子化合物をこれらの溶媒に0.1重量%以上溶解させることができる。

【0125】

本発明の高分子化合物は、例えば、下記式(8)で示される化合物並びに式(9-1)および(9-2)から選ばれる1種以上の化合物を原料として縮合重合させることにより製造することができる。



式中、 $Ar_1$ 、 $Ar_2$ 、 $E$ 、 $A$ 環、 $B$ 環、 $C$ 環、 $D$ 環、 $X$ および $Y$ は前記と同じ意味を表す。 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$  および  $Y_6$  はそれぞれ独立に縮合重合反応に関与する置換基を表す。

【0126】

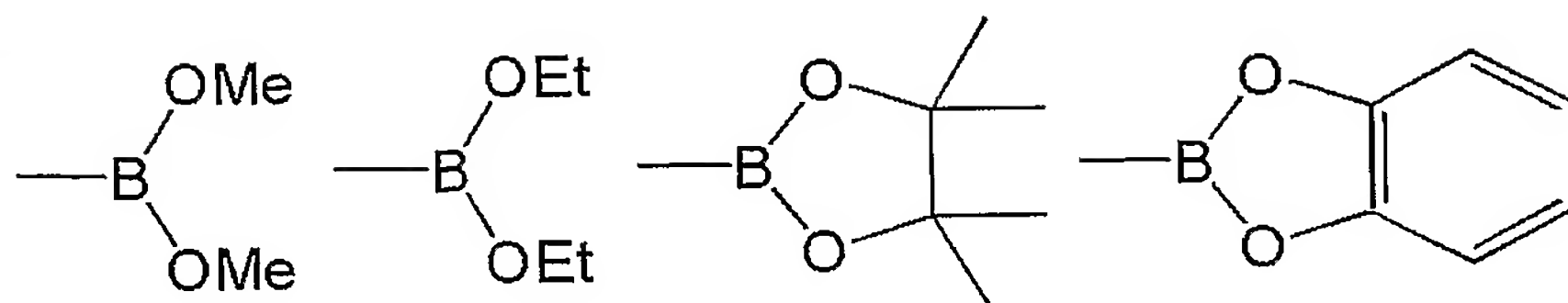
縮合重合反応に関与する置換基としては、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸エステル基、スルホニウムメチル基、ハロスルホニル基、ホスホニウムメチル基、ホスホネートメチル基、モノハロゲン化メチル基、ホウ酸基 ( $-B(OH)_2$ )、ホルミル基、シアノ基、ビニル基等があげられる。

【0127】

ここでアルキルスルホネート基としては、メタンスルホネート基、エタンスルホネート基、トリフルオロメタンスルホネート基などが例示され、アリールスルホネート基としては、ベンゼンスルホネート基、*p*-トルエンスルホネート基などが例示され、アリールアルキルスルホネート基としては、ベンジルスルホネート基などが例示される。

【0128】

ホウ酸エステル基としては、下記式で示される基が例示される。



式中、Me はメチル基を、Et はエチル基を示す。

【0129】

スルホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



(X はハロゲン原子を示し、Ph はフェニル基を示す。)

【0130】

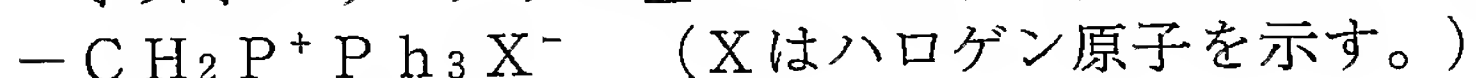
ハロスルホニル基としては、下記式で示される基が例示される。



(X はハロゲン原子を示す。)

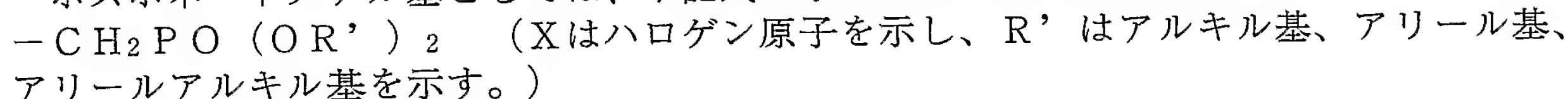
【0131】

ホスホニウムメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0132】

ホスホネートメチル基としては、下記式で示される基が例示される。



【0133】

モノハロゲン化メチル基としては、フッ化メチル基、塩化メチル基、臭化メチル基、ヨウ化メチル基が例示される。

【0134】

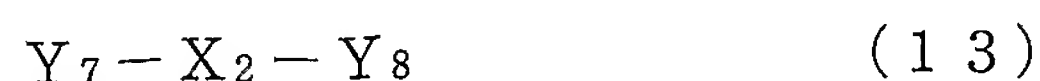
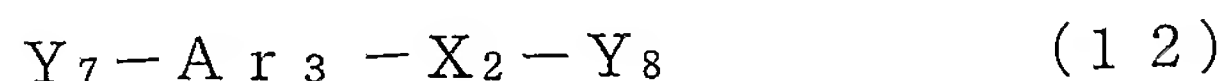
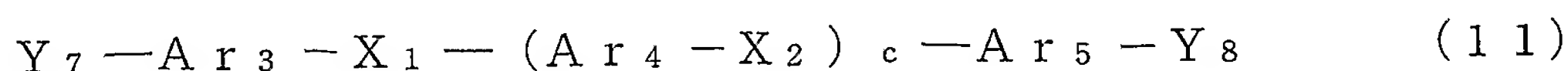
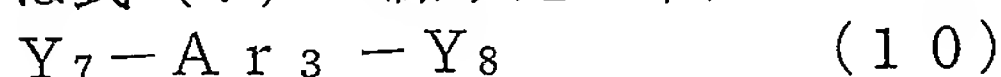
縮合重合反応に関与する置換基として好ましい置換基は重合反応の種類によって異なるが、例えば Yamamoto カップリング反応などゼロ価ニッケル錯体を用いる場合には、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基が挙げられる。また Suzuki カップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いる場合には、ハロゲン原子、ホウ酸エステル基、ホウ酸基などが挙げられる。

【0135】

本発明の高分子化合物が、式 (1) および式 (2-1)、(2-2) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位を有する場合には、式 (1) および式 (2-1)、(2-2) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、2 個の縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物を共存させて縮合重合させればよい。

式 (1) および式 (2-1)、(2-2) で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位となる、縮合重合反応に関与する置換基を有する化合物としては、下記式 (10) ~ (13) の化合物が例示される。

上記式 (8) および/または式 (9-1)、(9-2) で示される化合物に加えて、下記式 (10) ~ (13) のいずれかで示される化合物を縮合重合させることにより前記式 (1) および式 (2-1)、(2-2) で示される繰り返し単位に加えて、式 (4)、式 (5)、式 (6) または式 (7) の繰り返し単位を一つ以上有する高分子化合物を製造することができる。





式中、 $Ar_3$ 、 $Ar_4$ 、 $Ar_5$ 、 $c$ 、 $X_1$ および $X_2$ は前記と同じ意味を表す。 $Y_7$ および $Y_8$ はそれぞれ独立に縮合重合反応に関与する置換基を示す。

#### 【0136】

本発明の高分子化合物の製造方法において、縮合重合させる反応としては、上記式(10)～(13)で示される化合物の縮合重合反応に関与する置換基に応じて、既知の縮合反応を用いることができる。

#### 【0137】

本発明の高分子化合物の製造方法としては、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Yamamotoカップリング反応などゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、 $FeCl_3$ 等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

#### 【0138】

本発明の高分子化合物が主鎖にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、ホルミル基を有する化合物とホスホニウムメチル基を有する化合物とのWittig反応による重合、ホルミル基とホスホニウムメチル基とを有する化合物同士のWittig反応による重合、ホルミル基を有する化合物とホスホネートメチル基を有する化合物とのHorner反応による重合、ホルミル基とホスホネートメチル基とを有する化合物同士のHorner反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物とのHeck反応による重合、モノハロゲン化メチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウムメチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、ホルミル基を有する化合物とシアノ基を有する化合物とのKnoevenagel反応による重合などの方法、ホルミル基を2つあるいは2つ以上有する化合物のMcMurry反応による重合などの方法が例示される。

本発明の高分子化合物が主鎖に三重結合を有する場合には、例えば、Heck反応、Sonogashira反応が利用できる。

#### 【0139】

これらのうち、Suzukiカップリング反応などニッケル触媒またはパラジウム触媒により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Yamamotoカップリング反応などゼロ価ニッケル錯体により重合する方法、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、Sonogashira反応による重合およびKnoevenagel反応による重合する方法が、構造制御がしやすいので好ましい。

#### 【0140】

より具体的に、反応条件について述べる。

Wittig反応、Horner反応、Knoevenagel反応などの場合は、化合物の官能基に対して当量以上、好ましくは1～3当量のアルカリを用いて反応させる。アルカリとしては、特に限定されないが、例えば、カリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウム-*t*-ブトキシド、ナトリウムエチラート、リチウムメチラートなどの金属アルコラートや、水素化ナトリウムなどのハイドライド試薬、ナトリウムアミド等のアミド類等を用いることができる。溶媒としては、*N,N*-ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン等が用いられる。反応の温度は、通常は室温から150℃程度で反応を進行させることができる。反応時間は、例えば、5分間～40時間であるが、十分に重合が進行する時間であればよく、また反応が終了した後に長時間放置する必要はないので、好ましくは10分間～24時間である。反応の際の濃度は、希薄すぎると反応の効率が悪く、濃すぎると反応の制御が難しくなるので、約0.01wt%～溶解する最大濃度の範囲で適宜選択すればよく、通常は、0.1wt%～30wt%の範囲である。Wittig反応については、“オルガニックリアクションズ(Organic Reac



tions)”, 第14巻, 270-490頁, ジョンワイリー アンド サンズ (John Wiley & Sons, Inc.), 1965年等に記載されている。また, Knoevenagel, Wittig, 脱ハロゲン化水素反応については, マクロモレキュラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム (Makromol. Chem., Macromol. Symp.), 第12巻, 229頁 (1987年) に記載されている。

#### 【0141】

Heck反応の場合は, パラジウム触媒を用い, トリエチルアミンなどの塩基の存在下で, モノマーを反応させる。N, N-ジメチルホルムアミドやN-メチルピロリドンなどの比較的沸点の高い溶媒を用い, 反応温度は, 80~160℃程度, 反応時間は, 1時間から100時間程度である。Heck反応については, 例えば, ポリマー (Polymer), 第39巻, 5241-5244頁 (1998年) に記載されている。

#### 【0142】

Sonogashira反応の場合は, 一般的には, パラジウム触媒およびヨウ化第一銅を用い, トリエチルアミンなどの塩基の存在下で, N, N-ジメチルホルムアミド, アミン系溶媒またはエーテル系溶媒などを用いて, モノマーを反応させる。反応条件やモノマーの重合可能な置換基の反応性によるが, 通常反応温度は-50~120℃程度, 反応時間は1時間から100時間程度である。Sonogashira反応については, 例えば, Tetrahedron Letters, 第40巻, 3347-3350頁 (1999年), Tetrahedron Letters, 第16巻, 4467-4470頁 (1975年) に記載されている。

#### 【0143】

Suzuki反応の場合は, 触媒として, 例えばパラジウム [テトラキス (トリフェニルホスフィン)], パラジウムアセテート類などを用い, 炭酸カリウム, 炭酸ナトリウム, 水酸化バリウム等の無機塩基, トリエチルアミン等の有機塩基, フッ化セシウムなどの無機塩をモノマーに対して当量以上, 好ましくは1~10当量加えて反応させる。無機塩を水溶液として, 2相系で反応させてもよい。溶媒としては, N, N-ジメチルホルムアミド, トルエン, ジメトキシエタン, テトラヒドロフランなどが例示される。溶媒にもよるが50~160℃程度の温度が好適に用いられる。溶媒の沸点近くまで昇温し, 環流させてもよい。反応時間は1時間から200時間程度である。Suzuki反応については, 例えば, ケミカル レビュー (Chem. Rev.), 第95巻, 2457頁 (1995年) に記載されている。

#### 【0144】

ゼロ価ニッケル錯体を用いる場合について説明する。ゼロ価ニッケル錯体として, ゼロ価ニッケル錯体を使う方法と, ニッケル塩を還元剤の存在下で反応させ, 系内でゼロ価ニッケルを生成させる方法がある。

ゼロ価ニッケル錯体としては, ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0), (エチレン) ビス (トリフェニルホスフィン) ニッケル (0), テトラキス (トリフェニルホスフィン) ニッケルなどが例示され, 中でも, ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) が, 汎用性で安価という観点で好ましい。

#### 【0145】

また, 中性配位子を添加することが, 収率向上の観点から好ましい。

ここに, 中性配位子とは, アニオンやカチオンを有していない配位子であり, 2, 2'-ビピリジル, 1, 10-フェナントロリン, メチレンビスオキサゾリン, N, N'-テトラメチルエチレンジアミン等の含窒素配位子; トリフェニルホスフィン, トリトリルホスフィン, トリブチルホスフィン, トリフェノキシホスフィン等の第三ホスフィン配位子などが例示され, 汎用性, 安価の点で含窒素配位子が好ましく, 2, 2'-ビピリジルが高反応性, 高収率の点で特に好ましい。特に, 重合体の収率向上の点から, ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0) を含む系に中性配位子として2, 2'-ビピリジルを加えた系が好ましい。系内でゼロ価ニッケルを生成させる方法においては, ニッケル

ル塩として塩化ニッケル、酢酸ニッケル等が挙げられる。還元剤としては、亜鉛、水素化ナトリウム、ヒドラジンおよびその誘導体、リチウムアルミニウムハイドライドなどが上げられ、必要に応じて添加物として、よう化アンモニウム、よう化リチウム、よう化カリウム等が用いられる。

#### 【0146】

本発明の製造方法の中で、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ および $Y_6$ がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基またはアリールアルキルスルホネート基であり、ゼロ価ニッケル錯体存在下で縮合重合する製造方法が好ましい。この場合、原料化合物としては、ジハロゲン化化合物、ビス（アルキルスルホネート）化合物、ビス（アリールスルホネート）化合物、ビス（アリールアルキルスルホネート）化合物あるいはハロゲン-アルキルスルホネート化合物、ハロゲン-アリールスルホネート化合物、ハロゲン-アリールアルキルスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールスルホネート化合物、アルキルスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物、アリールスルホネート-アリールアルキルスルホネート化合物が挙げられる。

#### 【0147】

また、本発明の製造方法の中で、 $Y_1$ 、 $Y_2$ 、 $Y_3$ 、 $Y_4$ 、 $Y_5$ 、 $Y_6$ 、 $Y_7$ および $Y_8$ がそれぞれ独立にハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基、アリールアルキルスルホネート基、ホウ酸基、またはホウ酸エステル基であり、ハロゲン原子、アルキルスルホネート基、アリールスルホネート基およびアリールアルキルスルホネート基のモル数の合計（J）と、ホウ酸基およびホウ酸エステル基のモル数の合計（K）の比が実質的に1（通常 $K/J$ は0.7から1.2の範囲）であり、ニッケル触媒またはパラジウム触媒を用いて縮合重合する製造方法が好ましい。

この場合、原料化合物の具体的な組み合わせとしては、ジハロゲン化化合物、ビス（アルキルスルホネート）化合物、ビス（アリールスルホネート）化合物、ビス（アリールアルキルスルホネート）化合物とジホウ酸化合物、ジホウ酸エステル化合物が挙げられる。あるいはハロゲン-ホウ酸化合物、ハロゲン-ホウ酸エステル化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールスルホネート-ホウ酸化合物、アリールスルホネート-ホウ酸エステル化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸化合物、アリールアルキルスルホネート-ホウ酸エステル化合物が挙げられる。

#### 【0148】

本発明の高分子化合物の製造に使用する有機溶媒としては、用いる化合物や反応によっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリング反応のような水との2相系での反応の場合にはその限りではない。

また、重合反応を進行させるために適宜アルカリや適当な触媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すればよい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

重合時間は、重合の種類にもよるが、通常5分間～200時間程度であるが、製造コストの点から、10時間以内が好ましい。

重合温度は、重合の種類にもよるが、通常-50～160℃程度であるが、高収率、低加熱費の点から、20～100℃が好ましい。

#### 【0149】

本発明の高分子化合物かを高分子LEDに用いる場合、その純度が発光特性等の素子の性能に影響を与えるため、重合前のモノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等、カラムクロマトグラフィーの方法で精製したのちに重合することが好ましい。また重合後、酸洗浄、ア

ルカリ洗浄、中和、水洗浄、有機溶媒洗浄、再沈殿、遠心分離、抽出、カラムクロマトグラフィー、透析などの慣用の分離操作、精製操作、乾燥その他の操作による純化处理をすることが好ましい。

#### 【0150】

次に本発明の高分子化合物の用途について説明する。

本発明の高分子化合物は、通常、固体状態で蛍光または燐光を有し、高分子発光体(高分子量の発光材料)として用いることができる。該高分子発光体を用いた高分子LEDは低電圧、高効率で駆動できる高性能の高分子LEDである。従って、該高分子LEDは液晶ディスプレイのバックライト、または照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。

また、本発明の高分子化合物はレーザー用色素、有機太陽電池用材料、有機トランジスタ用の有機半導体、導電性薄膜、有機半導体薄膜などの伝導性薄膜用材料としても用いることができる。

さらに、蛍光や燐光を発する発光性薄膜材料としても用いることができる。

#### 【0151】

次に、本発明の高分子LEDについて説明する。

本発明の高分子LEDは、陽極および陰極からなる電極間に、本発明の高分子化合物を含む層を有することを特徴とする。

本発明の高分子化合物を含む層は、発光層、正孔輸送層、電子輸送層等のいずれであってもよいが、発光層であることが好ましい。

#### 【0152】

ここに、発光層とは、発光する機能を有する層をいい、正孔輸送層とは、正孔を輸送する機能を有する層をいい、電子輸送層とは、電子を輸送する機能を有する層をいう。なお、電子輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以上用いてもよい。

#### 【0153】

本発明の高分子化合物を含む層が発光層である場合、該有機層はさらに正孔輸送材料、電子輸送材料または発光材料を含んでいてもよい。ここで、発光材料とは、蛍光および/または燐光を示す材料のことをさす。

#### 【0154】

本発明の高分子化合物と正孔輸送性材料と混合する場合には、その混合物全体に対して、正孔輸送性材料の混合割合は1wt%~80wt%であり、好ましくは5wt%~60wt%である。本発明の高分子化合物と電子輸送性材料を混合する場合には、その混合物全体に対して電子輸送性材料の混合割合は1wt%~80wt%であり、好ましくは5wt%~60wt%である。さらに、本発明の高分子化合物と発光材料を混合する場合にはその混合物全体に対して発光材料の混合割合は1wt%~80wt%であり、好ましくは5wt%~60wt%である。本発明の高分子化合物と発光材料、正孔輸送性材料および/または電子輸送性材料を混合する場合にはその混合物全体に対して発光材料の混合割合は1wt%~50wt%であり、好ましくは5wt%~40wt%であり、正孔輸送性材料と電子輸送性材料はそれらの合計で1wt%~50wt%であり、好ましくは5wt%~40wt%であり、本発明の高分子化合物の含有量は99wt%~20wt%である。

#### 【0155】

混合する正孔輸送性材料、電子輸送性材料、発光材料は公知の低分子化合物や高分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。高分子化合物の正孔輸送性材料、電子輸送性材料および発光材料としては、WO99/13692、WO99/48160、GB2340304A、WO00/53656、WO01/19834、WO00/55927、GB2348316、WO00/46321、WO00/06665、WO99/54943、WO99/54385、US5777070、WO98/06773、WO97/05184、WO00/35987、WO00/53655、WO01



／34722、WO99／24526、WO00／22027、WO00／22026、WO98／27136、US573636、WO98／21262、US5741921、WO97／09394、WO96／29356、WO96／10617、EP0707020、WO95／07955、特開平2001-181618、特開平2001-123156、特開平2001-3045、特開平2000-351967、特開平2000-303066、特開平2000-299189、特開平2000-252065、特開平2000-136379、特開平2000-104057、特開平2000-80167、特開平10-324870、特開平10-114891、特開平9-111233、特開平9-45478等に開示されているポリフルオレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体および共重合体、芳香族アミンおよびその誘導体の（共）重合体や、前記式(2-1)および(2-2)から選ばれる繰り返し単位を有する高分子化合物が例示される。

## 【0156】

中でも、前記式(2-1-1)～(2-1-16)より選ばれる、1種以上の繰り返し単位を含む高分子化合物が好ましく、特に好ましいものとして、前記式(2-1-11)～(2-1-16)より選ばれる、1種以上の繰り返し単位を含む高分子化合物が挙げられる。

## 【0157】

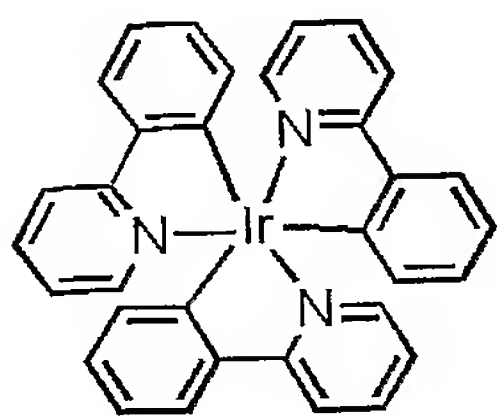
低分子化合物の蛍光性材料としては、例えば、ナフタレン誘導体、アントラセンもしくはその誘導体、ペリレンもしくはその誘導体、ポリメチン系、キサントゲン系、クマリン系、シアニン系などの色素類、8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、芳香族アミン、テトラフェニルシクロペンタジエンもしくはその誘導体、またはテトラフェニルブタジエンもしくはその誘導体などを用いることができる。

具体的には、例えば特開昭57-51781号、同59-194393号公報に記載されているもの等、公知のものが使用可能である。

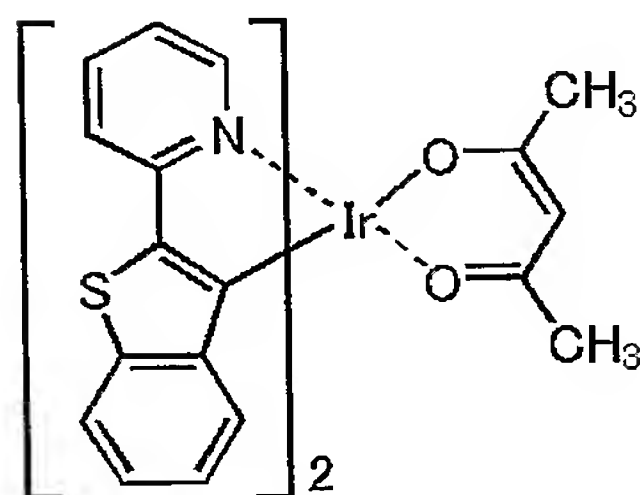
## 【0158】

低分子化合物の燐光材料としては、例えば、イリジウムを中心金属とするIr(ppy)<sub>3</sub>、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)、白金を中心金属とするPtOEP、ユーロピウムを中心金属とするEu(TTA)<sub>3</sub>phen等の三重項発光錯体が挙げられる。

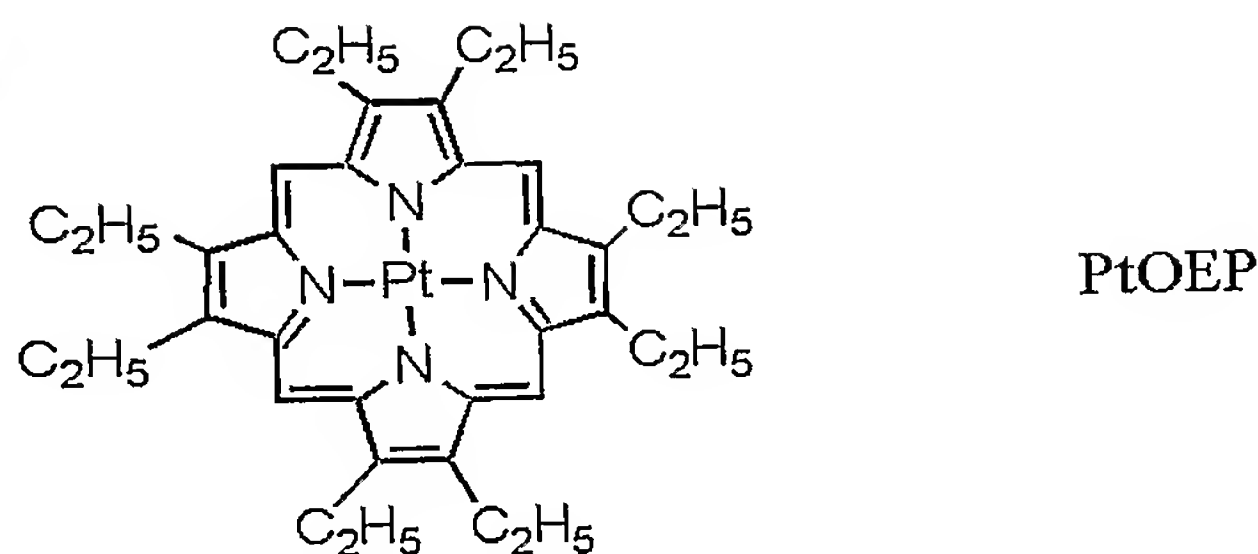
## 【0159】

Ir(ppy)<sub>3</sub>

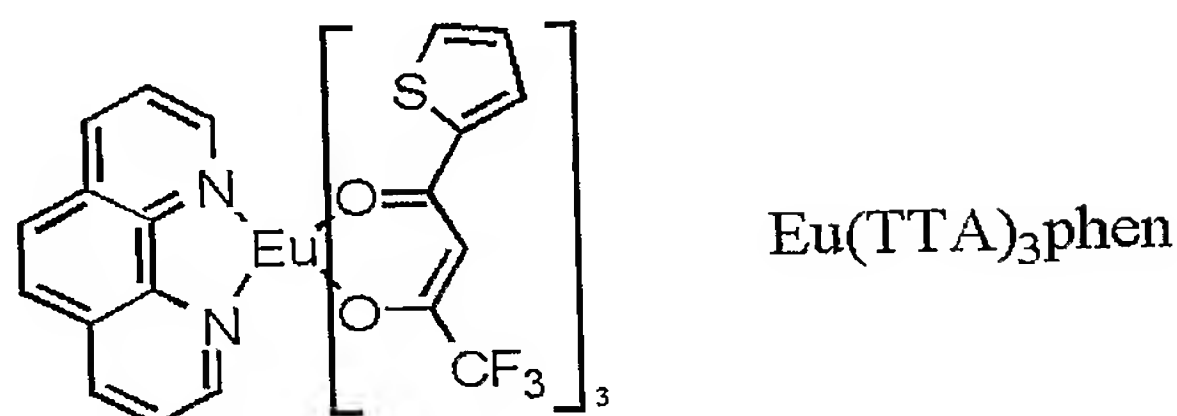
## 【0160】

Btp<sub>2</sub>Ir(acac)

## 【0161】



【0162】



三重項発光錯体として具体的には、例えばNature, (1998), 395, 151、Appl. Phys. Lett. (1999), 75(1), 4、Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (2001), 4105(Organic Light-Emitting Materials and Devices I V), 119、J. Am. Chem. Soc., (2001), 123, 4304、Appl. Phys. Lett., (1997), 71(18), 2596、Syn. Met., (1998), 94(1), 103、Syn. Met., (1999), 99(2), 1361、Adv. Mater., (1999), 11(10), 852、Jpn. J. Appl. Phys., 34, 1883 (1995)などに記載されている。

【0163】

本発明の組成物は、正孔輸送材料、電子輸送材料および発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と本発明の高分子化合物とを含有し、発光材料や電荷輸送材料として用いることができる。本発明の組成物は、本発明の高分子化合物を2種以上含有していてもよい。

その正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料から選ばれる少なくとも1種類の材料と本発明の高分子化合物の含有比率は、用途に応じて決めればよいが、発光材料の用途の場合は、上記の発光層におけると同じ含有比率が好ましい。

【0164】

本発明の高分子LEDが有する発光層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、例えば1 nm～1 μmであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

【0165】

発光層の形成方法としては、例えば、溶液からの成膜による方法が例示される。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。パターン形成や多色の塗分けが容易であるという点で、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の印刷法が好ましい。

【0166】

印刷法等で用いるインク組成物としては、少なくとも1種類の本発明の高分子化合物が含有されていればよく、また本発明の高分子化合物以外に正孔輸送材料、電子輸送材料、発光材料、溶媒、安定剤などの添加剤を含んでいてもよい。

該インク組成物中における本発明の高分子化合物の割合は、溶媒を除いた組成物の全重量に対して20 wt %～100 wt %であり、好ましくは40 wt %～100 wt %である。



またインク組成物中に溶媒が含まれる場合の溶媒の割合は、組成物の全重量に対して 1 wt % ~ 99.9 wt % であり、好ましくは 60 wt % ~ 99.5 wt % であり、さらに好ましくは 80 wt % ~ 99.0 wt % である。

インク組成物の粘度は印刷法によって異なるが、インクジェットプリント法などインク組成物中が吐出装置を経由する場合には、吐出時の目づまりや飛行曲がり防止のために粘度が 25℃ において 1 ~ 20 mPa · s の範囲であることが好ましい。

インク組成物として用いる溶媒としては特に制限はないが、該インク組成物を構成する溶媒以外の材料を溶解または均一に分散できるものが好ましい。該インク組成物を構成する材料が非極性溶媒に可溶なものである場合に、該溶媒としてクロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

#### 【0167】

また、本発明の高分子 LED としては、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設けた高分子 LED、陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子 LED、陰極と発光層との間に、電子輸送層を設け、かつ陽極と発光層との間に、正孔輸送層を設けた高分子 LED 等が挙げられる。

#### 【0168】

例えば、具体的には、以下の a) ~ d) の構造が例示される。

- a) 陽極／発光層／陰極
- b) 陽極／正孔輸送層／発光層／陰極
- c) 陽極／発光層／電子輸送層／陰極
- d) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極

(ここで、／は各層が隣接して積層されていることを示す。以下同じ。)

#### 【0169】

本発明の高分子 LED が正孔輸送層を有する場合、使用される正孔輸送性材料としては、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体などが例示される。

#### 【0170】

具体的には、該正孔輸送性材料として、特開昭 63-70257 号公報、同 63-175860 号公報、特開平 2-135359 号公報、同 2-135361 号公報、同 2-209988 号公報、同 3-37992 号公報、同 3-152184 号公報に記載されているもの等が例示される。

#### 【0171】

これらの中で、正孔輸送層に用いる正孔輸送性材料として、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミン化合物基を有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、またはポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体等の高分子正孔輸送性材料が好ましく、さらに好ましくはポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体である。

#### 【0172】

また、低分子化合物の正孔輸送性材料としてはピラゾリン誘導体、アリールアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。低分子の正孔輸送性材料の場合には、高分子バインダーに分散させて用いることが好ましい。

## 【0173】

混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサン等が例示される。

## 【0174】

ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体は、例えばビニルモノマーからカチオン重合またはラジカル重合によって得られる。

## 【0175】

ポリシランもしくはその誘導体としては、ケミカル・レビュー(Chem. Rev.)第89巻、1359頁(1989年)、英国特許GB2300196号公開明細書に記載の化合物等が例示される。合成方法もこれらに記載の方法を用いることができるが、特にキッピング法が好適に用いられる。

## 【0176】

ポリシロキサンもしくはその誘導体は、シロキサン骨格構造には正孔輸送性がほとんどないので、側鎖または主鎖に上記低分子正孔輸送性材料の構造を有するものが好適に用いられる。特に正孔輸送性の芳香族アミンを側鎖または主鎖に有するものが例示される。

## 【0177】

正孔輸送層の成膜の方法に制限はないが、低分子正孔輸送性材料では、高分子バインダーとの混合溶液からの成膜による方法が例示される。また、高分子正孔輸送性材料では、溶液からの成膜による方法が例示される。

## 【0178】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、正孔輸送性材料を溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

## 【0179】

溶液からの成膜方法としては、溶液からのスピンコート法、キャストイング法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

## 【0180】

正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1nmから1μmであり、好ましくは2nm~500nmであり、さらに好ましくは5nm~200nmである。

## 【0181】

本発明の高分子LEDが電子輸送層を有する場合、使用される電子輸送性材料としては公知のものが使用でき、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体等が例示される。

## 【0182】

具体的には、特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されているもの等が例示される。

## 【0183】

これらのうち、オキサジアゾール誘導体、ベンゾキノンもしくはその誘導体、アントラキノンもしくはその誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属錯体、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体、ポリフルオレンもしくはその誘導体が好ましく、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、ベンゾキノン、アントラキノン、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ポリキノリンがさらに好ましい。

## 【0184】

電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送性材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、上記の高分子バインダーを併用してもよい。

## 【0185】

溶液からの成膜に用いる溶媒としては、電子輸送材料および／または高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

## 【0186】

溶液または熔融状態からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。

## 【0187】

電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nmから1  $\mu$ mであり、好ましくは2 nm～500 nmであり、さらに好ましくは5 nm～200 nmである。

## 【0188】

また、電極に隣接して設けた電荷輸送層のうち、電極からの電荷注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものは、特に電荷注入層（正孔注入層、電子注入層）と一般に呼ばれることがある。

## 【0189】

さらに電極との密着性向上や電極からの電荷注入の改善のために、電極に隣接して前記の電荷注入層又は膜厚2 nm以下の絶縁層を設けてもよく、また、界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に薄いバッファ層を挿入してもよい。

積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

## 【0190】

本発明において、電荷注入層（電子注入層、正孔注入層）を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LED、陽極に隣接して電荷注入層を設けた高分子LEDが挙げられる。

例えば、具体的には、以下のe)～p)の構造が挙げられる。

e) 陽極／電荷注入層／発光層／陰極



- f) 陽極／発光層／電荷注入層／陰極
- g) 陽極／電荷注入層／発光層／電荷注入層／陰極
- h) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／陰極
- i) 陽極／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- j) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電荷注入層／陰極
- k) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／陰極
- l) 陽極／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- m) 陽極／電荷注入層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- n) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- o) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極
- p) 陽極／電荷注入層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／電荷注入層／陰極

**【0191】**

電荷注入層の具体的な例としては、導電性高分子を含む層、陽極と正孔輸送層との間に設けられ、陽極材料と正孔輸送層に含まれる正孔輸送性材料との中間の値のイオン化ポテンシャルを有する材料を含む層、陰極と電子輸送層との間に設けられ、陰極材料と電子輸送層に含まれる電子輸送性材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが例示される。

**【0192】**

上記電荷注入層が導電性高分子を含む層の場合、該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^3$ 以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^2$ 以下がより好ましく、 $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^1$ 以下がさらに好ましい。

通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上 $10^3$ 以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。

**【0193】**

ドーピングするイオンの種類は、正孔注入層であればアニオン、電子注入層であればカチオンである。アニオンの例としては、ポリスチレンスルホン酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、樟脳スルホン酸イオンなどが例示され、カチオンの例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。

電荷注入層の膜厚としては、例えば $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ であり、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ nm}$ が好ましい。

**【0194】**

電荷注入層に用いる材料は、電極や隣接する層の材料との関係で適宜選択すればよく、ポリアニリンおよびその誘導体、ポリチオフェンおよびその誘導体、ポリピロールおよびその誘導体、ポリフェニレンビニレンおよびその誘導体、ポリチエニレンビニレンおよびその誘導体、ポリキノリンおよびその誘導体、ポリキノキサリンおよびその誘導体、芳香族アミン構造を主鎖または側鎖に含む重合体などの導電性高分子、金属フタロシアニン（銅フタロシアニンなど）、カーボンなどが例示される。

**【0195】**

膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層は電荷注入を容易にする機能を有するものである。上記絶縁層の材料としては、金属フッ化物、金属酸化物、有機絶縁材料等が挙げられる。膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層を設けた高分子LEDとしては、陰極に隣接して膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層を設けた高分子LED、陽極に隣接して膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層を設けた高分子LEDが挙げられる。

**【0196】**

具体的には、例えば、以下のq)～ab)の構造が挙げられる。

- q) 陽極／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／発光層／陰極
- r) 陽極／発光層／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／陰極
- s) 陽極／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／発光層／膜厚 $2 \text{ nm}$ 以下の絶縁層／陰極

- t) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／陰極
- u) 陽極／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- v) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- w) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／陰極
- x) 陽極／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- y) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- z) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- a a) 陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極
- a b) 陽極／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／膜厚 2 nm 以下の絶縁層／陰極

## 【0197】

本発明の高分子LEDを形成する基板は、電極を形成し、有機物の層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

## 【0198】

通常は、本発明の高分子LEDが有する陽極および陰極の少なくとも一方が透明または半透明である。陽極側が透明または半透明であることが好ましい。該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキサイド (ITO)、インジウム・亜鉛・オキサイド等からなる導電性ガラスを用いて作成された膜 (NESEA など) や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキサイド、酸化スズが好ましい。作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば 10 nm から 10  $\mu$ m であり、好ましくは 20 nm ～ 1  $\mu$ m であり、さらに好ましくは 50 nm ～ 500 nm である。

また、陽極上に、電荷注入を容易にするために、フタロシアニン誘導体、導電性高分子、カーボンなどからなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚 2 nm 以下の層を設けてもよい。

## 【0199】

本発明の高分子LEDで用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロピウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち 2 つ以上の合金、あるいはそれらのうち 1 つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち 1 つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム－銀合金、マグネシウム－インジウム合金、マグネシウム－アルミニウム合金、インジウム－銀合金、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－マグネシウム合金、リチウム－インジウム合金、カルシウム－アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を 2 層以上の積層構造としてもよい。

陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば 10 nm から 10  $\mu$ m であり、好ましくは 20 nm ～ 1  $\mu$ m であり、さらに好ましくは 50 nm ～ 500 nm である。

## 【0200】



陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、また金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。また、陰極と有機物層との間に、導電性高分子からなる層、あるいは金属酸化物や金属フッ化物、有機絶縁材料等からなる平均膜厚 2 nm 以下の層を設けてもよく、陰極作製後、該高分子 LED を保護する保護層を装着していてもよい。該高分子 LED を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および／または保護カバーを装着することが好ましい。

#### 【0201】

該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水率処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱効果樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子がキズつくのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入すれば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子にダメージを与えるのを抑制することが容易となる。これらのうち、いずれか 1 つ以上の方策をとることが好ましい。

#### 【0202】

本発明の高分子 LED は面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリックス表示装置、液晶表示装置のバックライトとして用いることができる。

#### 【0203】

本発明の高分子 LED を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立に On/Off できるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリックス素子とするためには、陽極と陰極とともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる発光材料を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリックス素子は、パッシブ駆動も可能であるし、TFT などと組み合わせてアクティブ駆動してもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。

#### 【0204】

さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

#### 【実施例】

#### 【0205】

以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

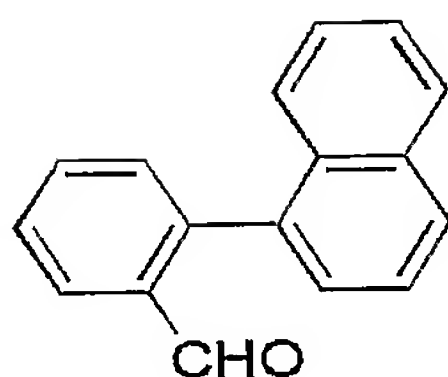
ポリスチレン換算の数平均分子量は SEC により求めた。

カラム: TOSOH TSKgel SuperHM-H (2 本) + TSKgel SuperH2000 (4.6mm I.d. × 15cm)、検出器: RI (SHIMADZU RID-10A) を使用。移動相はテトラヒドロフラン (THF) を用いた。

#### 【0206】

##### 合成例 1

(化合物 A の合成)



## 化合物 A

不活性雰囲気下、300 ml 三口フラスコに 1-ナフタレンボロン酸 5.00 g (29 mmol)、2-ブロモベンズアルデヒド 6.46 g (35 mmol)、炭酸カリウム 10.0 g (73 mmol)、トルエン 36 ml、イオン交換水 36 ml を入れ、室温で攪拌しつつ 20 分間アルゴンバブリングした。続いてテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム 16.8 mg (0.15 mmol) を入れ、さらに室温で攪拌しつつ 10 分間アルゴンバブリングした。100℃に昇温し、25 時間反応させた。室温まで冷却後、トルエンで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥後、溶媒を留去した。トルエン：シクロヘキサン=1：2 混合溶媒を展開溶媒としたシリカゲルカラムで生成することにより、化合物 A 5.18 g (収率 86%) を白色結晶として得た。

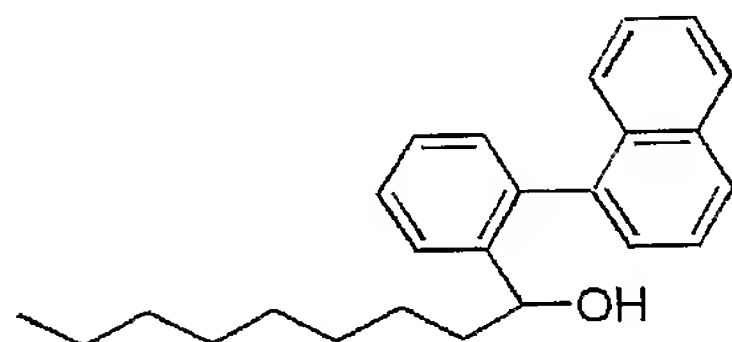
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz /  $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta$  7.39~7.62 (m, 5H)、7.70 (m, 2H)、7.94 (d, 2H)、8.12 (dd, 2H)、9.63 (s, 1H)

MS (APCI (+)):  $(\text{M}+\text{H})^+$  233

【0207】

(化合物 B の合成)

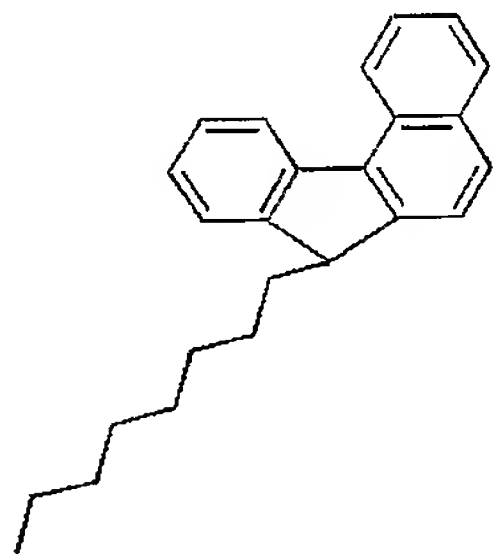


## 化合物 B

不活性雰囲気下で 300 ml の三口フラスコに化合物 A 8.00 g (34.4 mmol) と脱水 THF 46 ml を入れ、-78℃まで冷却した。続いて n-オクチルマグネシウムブロミド (1.0 mol / 1 THF 溶液) 52 ml を 30 分かけて滴下した。滴下終了後 0℃まで昇温し、1 時間攪拌後、室温まで昇温して 45 分間攪拌した。氷浴して 1 N 塩酸 20 ml を加えて反応を終了させ、酢酸エチルで有機層を抽出、硫酸ナトリウムで乾燥した。溶媒を留去した後トルエン：ヘキサン=10：1 混合溶媒を展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物 B 7.64 g (収率 64%) を淡黄色のオイルとして得た。HPLC 測定では 2 本のピークが見られたが、LC-MS 測定では同一の質量数であることから、異性体の混合物であると判断した。

【0208】

(化合物 C の合成)



## 化合物 C

不活性雰囲気下、500 ml 三口フラスコに化合物 B (異性体の混合物) 5.00 g (14.4 mmol) と脱水ジクロロメタン 74 ml を入れ、室温で攪拌、溶解させた。続

いて、三フッ化ホウ素のエーテラート錯体を室温で1時間かけて滴下し、的か終了後室温で4時間攪拌した。攪拌しながらエタノール125mlをゆっくりと加え、発熱がおさまったらクロロホルムで有機層を抽出、2回水洗し、硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を留去後、ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物C 3.22g (収率68%) を無色のオイルとして得た。

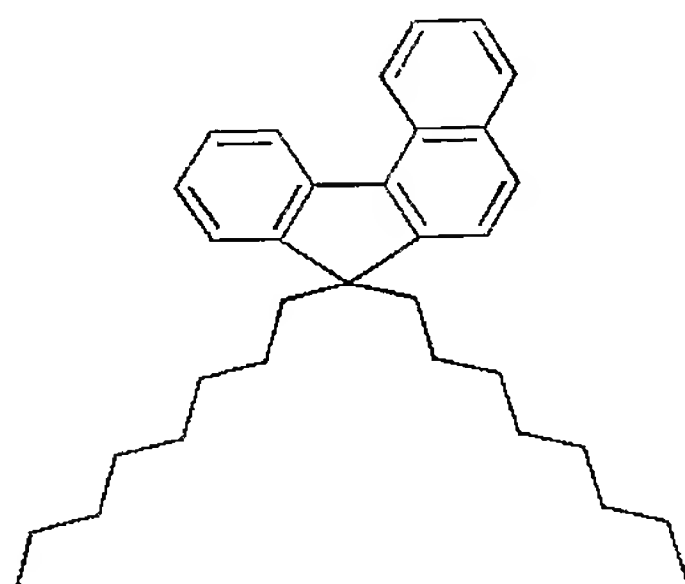
$^1\text{H-NMR}$  (300MHz /  $\text{CDCl}_3$ ) :

$\delta$  0.90 (t, 3H)、1.03~1.26 (m, 14H)、2.13 (m, 2H)、4.05 (t, 1H)、7.35 (dd, 1H)、7.46~7.50 (m, 2H)、7.59~7.65 (m, 3H)、7.82 (d, 1H)、7.94 (d, 1H)、8.35 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)

MS (APCI (+)) : (M+H)<sup>+</sup> 329

#### 【0209】

(化合物Dの合成)



化合物D

不活性雰囲気下200ml三口フラスコにイオン交換水20mlをいれ、攪拌しながら水酸化ナトリウム18.9g (0.47mol) を少量ずつ加え、溶解させた。水溶液が室温まで冷却した後、トルエン20ml、化合物C 5.17g (15.7mmol)、臭化トリブチルアンモニウム1.52g (4.72mmol) を加え、50℃に昇温した。臭化n-オクチルを滴下し、滴下終了後50℃で9時間反応させた。反応終了後トルエンで有機層を抽出し、2回水洗し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンを展開溶媒とするシリカゲルカラムで精製することにより、化合物D 5.13g (収率74%) を黄色のオイルとして得た。

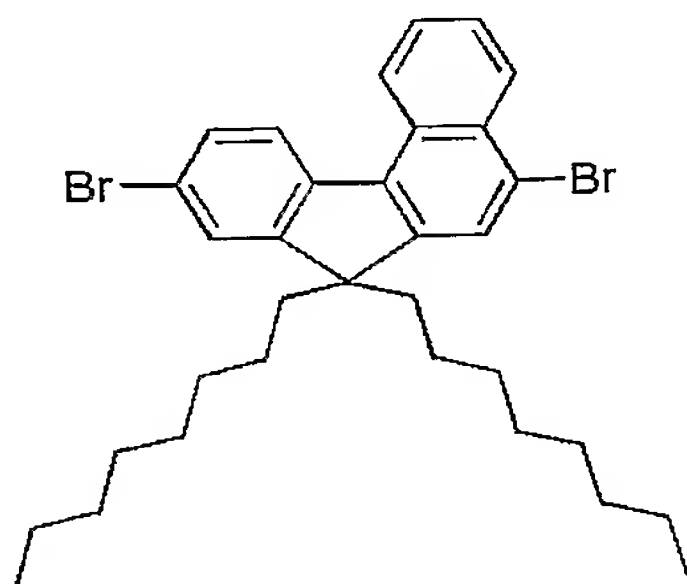
$^1\text{H-NMR}$  (300MHz /  $\text{CDCl}_3$ ) :

$\delta$  0.52 (m, 2H)、0.79 (t, 6H)、1.00~1.20 (m, 22H)、2.05 (t, 4H)、7.34 (d, 1H)、7.40~7.53 (m, 2H)、7.63 (m, 3H)、7.83 (d, 1H)、7.94 (d, 1H)、8.31 (d, 1H)、8.75 (d, 1H)

MS (APCI (+)) : (M+H)<sup>+</sup> 441

#### 【0210】

(化合物Eの合成)



化合物E

空気雰囲気下、50mlの三口フラスコに化合物D 4.00g (9.08mmol) と酢酸：ジクロロメタン=1：1混合溶媒57mlを入れ、室温で攪拌、溶解させた。続いて三臭化ベンジルトリメチルアンモニウム7.79g (20.0mmol) を加えて攪

拌しつつ、塩化亜鉛を三臭化ベンジルトリメチルアンモニウムが完溶するまで加えた。室温で20時間攪拌後、5%亜硫酸水素ナトリウム水溶液10mLを加えて反応を停止し、クロロホルムで有機層を抽出、炭酸カリウム水溶液で2回洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。ヘキサンを展開溶媒とするフラッシュカラムで2回精製した後、エタノール：ヘキサン=1：1、続いて10：1混合溶媒で再結晶することにより、化合物E 4.13g（収率76%）を白色結晶として得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz/ $\text{CDCl}_3$ ) :

$\delta$  0.60 (m, 2H)、0.91 (t, 6H)、1.01~1.38 (m, 22H)、2.09 (t, 4H)、7.62~7.75 (m, 3H)、7.89 (s, 1H)、8.20 (d, 1H)、8.47 (d, 1H)、8.72 (d, 1H)

MS (APPI (+)) : (M+H)<sup>+</sup> 598

#### 【0211】

##### 合成例 2

##### <高分子化合物1の合成>

化合物E (8.0g、0.015mol)、および2, 2'-ビピリジル (5.9g、0.038mol) を脱水したテトラヒドロフラン300mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液を60℃まで昇温し、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0)  $\{\text{Ni}(\text{COD})_2\}$  (10.4g、0.038mol) 加え、5時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約25℃) まで冷却し、25%アンモニア水40mL/メタノール300mL/イオン交換水300mL混合溶液中に滴下して30分間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して風乾した。その後、トルエン400mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、1N塩酸約300mLを加えて3時間攪拌し、水層を除去し、有機層に4%アンモニア水約300mLを加え、2時間攪拌した後に水層を除去した。有機層にイオン交換水約300mLを加え1時間攪拌した後、水層を除去した。有機層にメタノール約100mLを滴下して1時間攪拌し、上澄み液をデカンテーションで除去した。得られた沈殿物をトルエン100mLに溶解して、メタノール約200mLに滴下して1時間攪拌し、ろ過して2時間減圧乾燥した。得られた共重合体の収量は4.1gであった (以後、高分子化合物1と呼ぶ)。高分子化合物1のポリスチレン換算の平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n=1.5 \times 10^5$ 、 $M_w=2.7 \times 10^5$ であった (移動相：テトラヒドロフラン)。

#### 【0212】

##### 合成例 7

##### <高分子化合物2の合成>

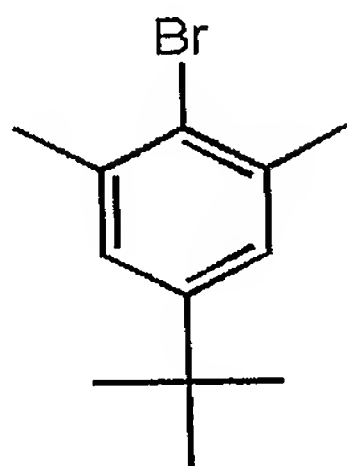
化合物E (0.40g)、N, N-ビス (4-ブロモフェニル) -N- (4-sec-ブチルフェニル) -アミン (0.34g) および2, 2'-ビピリジル (0.46g) を脱水したテトラヒドロフラン50mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニッケル (0)  $\{\text{Ni}(\text{COD})_2\}$  (0.80g) 加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら3時間反応させた。反応後、この反応液を室温 (約25℃) まで冷却し、25%アンモニア水5mL/メタノール約50mL/イオン交換水約50mL混合溶液中に滴下して1時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥し、その後、トルエン50mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、4%アンモニア水約50mLを加え、2時間攪拌した後に水層を除去した。有機層にイオン交換水約50mLを加え1時間攪拌した後、水層を除去した。有機層はメタノール約100mLに滴下して1時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して2時間減圧乾燥した。得られた共重合体 (以後、高分子化合物2と呼ぶ) の収量は241mgであった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ $M_n=1.1 \times 10^4$ 、 $M_w=1.9 \times 10^4$ であった (移動相：テトラヒドロフラン)。

#### 【0213】



## 実施例 1

<4-tert-ブチル-2,6-ジメチルブロモベンゼンの合成>



不活性雰囲気下で、500 ml の3つ口フラスコに酢酸 225 g を入れ、5-tert-ブチル-m-キシレン 24.3 g を加えた。続いて臭素 31.2 g を加えた後、15~20℃で3時間反応させた。

反応液を水 500 ml に加え析出した沈殿をろ過した。水 250 ml で2回洗浄し、白色の固体 34.2 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz /  $\text{CDCl}_3$ ) :

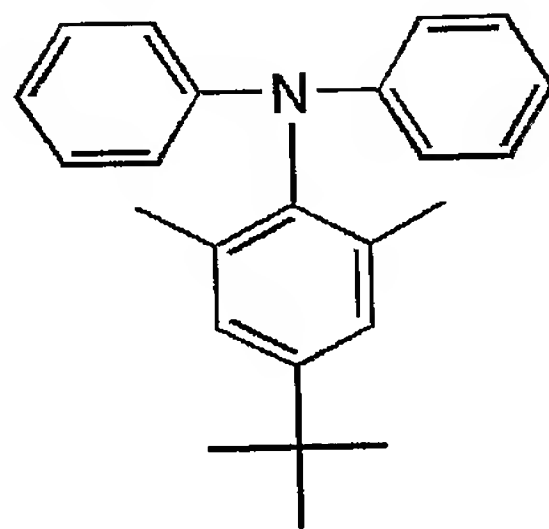
$\delta$  (ppm) = 1.3 [s, 9H]、2.4 [s, 6H]、7.1 [s, 2H]

MS ( $\text{FD}^+$ )  $\text{M}^+$  241

【0214】

## 実施例 2

<N,N-ジフェニル-N-(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-アミンの合成>



不活性雰囲気下で、300 ml の3つ口フラスコに脱気した脱水トルエン 100 ml を入れ、ジフェニルアミン 16.9 g、4-tert-ブチル-2,6-ジメチルブロモベンゼン 25.3 g を加えた。続いてトリス (ジベンジリデンアセトン) ジパラジウム 0.92 g、t-ブトキシナトリウム 12.0 g を加えた後、トリ (tert-ブチル) ホスフィン 1.01 g を加えた。その後、100℃で7時間反応させた。

反応液を飽和食塩水にあげ、トルエン 100 ml で抽出した。トルエン層を希塩酸、飽和食塩水で洗浄後、溶媒を留去して黒色の固体を得た。これをシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/クロロホルム 9/1) で分離精製し、白色の固体 30.1 g を得た。

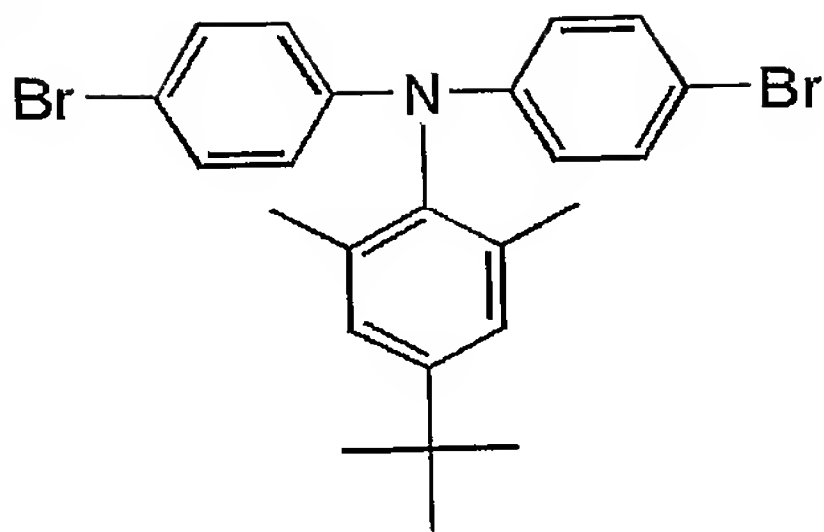
$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz /  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  (ppm) = 1.3 [s, 9H]、2.0 [s, 6H]、6.8~7.3 [m, 10H]

【0215】

## 実施例 3

<N,N-ビス (4-ブロモフェニル) -N-(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-アミンの合成>





不活性雰囲気下で、1000 ml の 3 つ口フラスコに脱水 N, N-ジメチルホルムアミド 333 ml、ヘキサン 166 ml を入れ、上記の N, N-ジフェニル-N-(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-アミン 29.7 g を溶解した後、遮光および氷浴下で N-ブロモスクシンイミド 33.6 g / N, N-ジメチルホルムアミド溶液 100 ml を滴下し、一昼夜反応させた。

反応液を 200 ml まで減圧濃縮し、水 1000 ml に加え、析出した沈殿をろ過した。さらに得られた結晶を DMF / エタノールで 2 回再結晶して白色固体 23.4 g を得た。

$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz /  $\text{CDCl}_3$ ) :

$\delta$  (ppm) = 1.3 [s, 9H]、2.0 [s, 6H]、6.8 [d, 2H]、7.1 [s, 2H]、7.3 [d, 2H]、

MS (APCI (+)) :  $\text{M}^+$  488

【0216】

#### 実施例 4

##### <高分子化合物 3 の合成>

化合物 E (0.90 g)、N, N-ビス(4-ブロモフェニル)-N-(4-tert-ブチル-2,6-ジメチルフェニル)-アミン (0.62 g) および 2, 2'-ビピリジル (1.1 g) を脱水したテトラヒドロフラン 110 mL に溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)  $\{\text{Ni}(\text{COD})_2\}$  (2.0 g) を加え、60℃まで昇温し、攪拌しながら 3 時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約 25℃)まで冷却し、25%アンモニア水 30 mL / メタノール 約 150 mL / イオン交換水 約 150 mL 混合溶液中に滴下して 1 時間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥し、その後、トルエン 50 mL に溶解させてからろ過を行い、ろ液をアルミナカラムを通して精製し、4%アンモニア水 約 50 mL を加え、2 時間攪拌した後に水層を除去した。有機層にイオン交換水 約 50 mL を加え 1 時間攪拌した後、水層を除去した。有機層はメタノール 約 100 mL に滴下して 1 時間攪拌し、析出した沈殿をろ過して 2 時間減圧乾燥した。得られた共重合体(以後、高分子化合物 3 と呼ぶ)の収量は 500 mg であった。ポリスチレン換算の数平均分子量および重量平均分子量は、それぞれ  $\text{Mn} = 5.7 \times 10^4$ 、 $\text{Mw} = 1.5 \times 10^4$  であった(移動相: テトラヒドロフラン)。

【0217】

#### 実施例 5

スパッタ法により 150 nm の厚みで ITO 膜を付けたガラス基板に、ポリ(エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホン酸の溶液(バイエル社、Baytron P)を用いてスピンコートにより 70 nm の厚みで成膜して、ホットプレート上 200℃で 10 分間乾燥した。次に、高分子化合物 3 と高分子化合物 1 の 2 : 8 (重量比) 混合物が 1.5 wt % となるように調製したトルエン溶液を用いてスピンコートにより 1200 rpm の回転速度で成膜した。さらに、これを減圧下 90℃で 1 時間乾燥した後、フッ化リチウムを約 4 nm を蒸着し、陰極として、カルシウムを約 5 nm、次いでアルミニウムを約 70 nm 蒸着して、EL 素子を作製した。なお真空度が、 $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。

得られた素子に電圧を印加することにより、456 nm にピークを有する EL 発光が得ら

れた。初期輝度を  $956 \text{ cd/m}^2$  に設定し、輝度の減衰を測定したところ 20 時間後の輝度は  $603 \text{ cd/m}^2$  であった。

【0218】

比較例 1

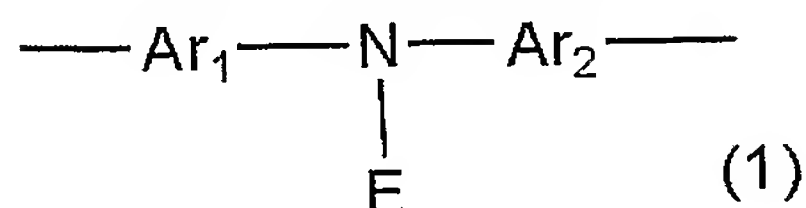
高分子化合物 3 の代わりに高分子化合物 2 を用いて、高分子化合物 2 と高分子化合物 1 の 2 : 8 (重量比) 混合物の 1.5 wt % トルエン溶液をスピンコートにより 1200 rpm の回転速度で成膜した以外は実施例 2 と同様に素子を作製した。得られた素子に電圧を印加することにより 456 nm にピークを有する EL 発光が得られた。初期輝度を  $928 \text{ cd/m}^2$  に設定し、輝度の減衰を測定したところ 20 時間後の輝度は  $369 \text{ cd/m}^2$  であった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光素子の発光材料として用いたとき寿命の一層長い発光素子を与える高分子化合物を提供する。

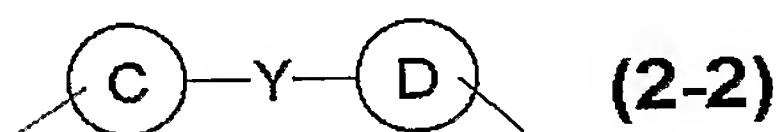
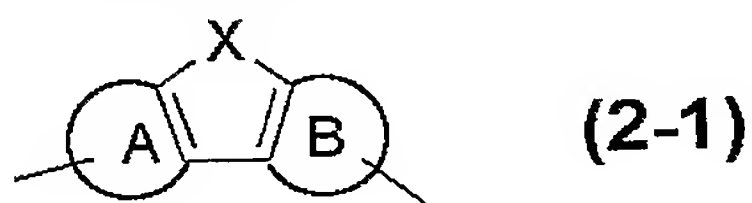
【解決手段】 下式(1)で示される繰り返し単位と、下記式(2-1)および式(2-2)から選ばれる少なくとも1種類の繰り返し単位を含む高分子化合物。



〔式中、Ar<sub>1</sub> および Ar<sub>2</sub> は、アリーレン基または2価の複素環基を表す。Eは、下記アリール基(A)または複素環基(B)を表す。〕

アリール基(A) : アルキル基、アルコキシ基等の置換基を3個以上有するアリール基。

複素環基(B) : アルキル基、アルコキシ基等の置換基を1以上有し、かつ該置換基の数と複素環のヘテロ原子の数の和が3以上である1価の複素環基。〕



〔式中、A環、B環、C環およびD環はそれぞれ独立に芳香環を表し、Xは、-O-、-S-等を表し、Yは-C≡C-等を表す。〕

【選択図】

なし

特願 2 0 0 4 - 0 5 1 1 7 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 2 0 9 3 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号  
氏 名 住友化学工業株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 4 年 1 0 月 1 日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号  
氏 名 住友化学株式会社